Postverlagsort Berlin

FRESENIUS' ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

156. BAND, 2. HEFT

MIT 12 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 25. APRIL 1957)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1957

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28–30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 156 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 2

Originalabhandlungen — Seite

Blasius, E., und **A. Czekay,** Papierchromatographische und papierelektrophoretische Untersuchung und Trennung von Anionenverbindungen der Systeme Molybdän-Wolfram, Niob-Tantal und Silicat-Phosphat. Mit 4 Textabbildungen 81

Rao, V. Pandu Ranga, and **G. Gopala Rao,** A New Spot Test for Vanadium (V) 100

Majumdar, A. K., and **M. M. Chakrabartty,** Bismuthiol II as an Analytical Reagent. Part VIII. Volumetric Determination of Bismuth and Palladium 103

Deshmukh, G. S., and **M. G. Bapat,** Oxidative Determination of Thiosulphate by Alkaline Ferricyanide Using Osmium Tetroxide as a Catalyst 105

Yamaguchi, Sh., Verwendung des Absorptionseffektes der Elektronen- und Röntgenstrahlen zur qualitativen und quantitativen Analyse. Mit 3 Textabbildungen 109

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Papierchromatographische und papierelektrophoretische Untersuchung und Trennung von Anionenverbindungen der Systeme Molybdän-Wolfram, Niob-Tantal und Silicat-Phosphat

Von

E. Blasius und A. Czekay

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 19. November 1956)

Die bisher bekannten Trennungen der Elemente Molybdän-Wolfram, Niob-Tantal und Silicat-Phosphat sind besonders im Bereich kleiner Mengen nicht immer befriedigend. Innerhalb der in den höchsten Oxydationsstufen vorliegenden Anionen dieser Elemente können darüber hinaus Kondensationsreaktionen stattfinden. Zur Untersuchung und Trennung geringer Mengen solcher Anionenverbindungen erscheinen papierchromatographische und papierelektrophoretische Verfahren besonders geeignet. Neben den Elementetrennungen interessiert dabei auch die chromatographische Untersuchung von Aggregationsvorgängen.

Die Möglichkeit, gleichartige Substanzgemische auf Grund eines Unterschiedes in Löslichkeit und Ionengewicht, bzw. in Nettoladung und Ionengewicht trennen zu können, ist von Ebel u. Volmar[6] und von Grunze u. Thilo[10] papierchromatographisch und von Sansoni u. Klement[28] papierelektrophoretisch an kondensierten Phosphaten demonstriert worden. Eine Arbeit von Hapke[11] befaßt sich mit der papierchromatographischen Trennung von Aggregationsprodukten gealterter Wolframatlösungen.

I. Arbeitsmethoden

Papierchromatographisch wurde überwiegend nach der Docht-Zirkularmethode[7] unter Verwendung der Geräte der Firma Hormuth und Vetter gearbeitet. Für ionophoretische Untersuchungen stand das „Elphor-H"-Gerät der Firma Bender & Hobein zur Verfügung. Zur besseren Kontrolle der durchgeführten Messungen wurde zusätzlich ein Volt- und ein Ampèremeter in den Stromkreis geschaltet. Für elektropapierchromatographische Untersuchungen, einer Kombination zwischen Papierchromatographie und Papierelektrophorese, diente das „Elphor-Va"-Gerät nach Grassmann und Hannig von der oben angegebenen Firma. Photometrische Messungen erfolgten mittels eines Weka-Photozellen-Colorimeters nach Havemann. Kontrollmessungen der p_H-Werte wurden mit dem Metrohm-Präzisions-Kompensator E 148 C mit Jenaer Glaselektrode 9009a mit einer Absolutgenauigkeit von 0,01 p_H-Einheiten durchgeführt. Die teilweise von den theoretischen Werten der

Substanzlösungen abweichenden Meßergebnisse erklären sich durch die Verwendung kohlensäurehaltiger Wasserdestillate. Für die Versuche wurden die speziellen Filtrierpapiere der Firma Schl. & Sch. benutzt. Überwiegend fanden die Sorten 2040a M, 2043a Mgl, 2045a Mgl und 2043a Dowex 2×8 Verwendung. Für die Papierionophorese wurde ausschließlich Sorte 2043a Mgl und für die Elektropapierchromatographie Sorte 2040a M benutzt.

Zur Lokalisierung und Identifizierung der chromatographierten Substanzen dienten Farbreaktionen. Für die Festlegung der von den Substanzen zurückgelegten Wegstrecken wurde für die Papierchromatographie der R_f-Wert, für die Papierionophorese der Abstand d der Banden vom Startpunkt in Millimetern und für die Elektropapierchromatographie der tg α als Maß der Ablenkung gewählt. Das Ausmessen der drei definierten Weglängen erfolgte jeweils mit einem Zentimetermaß im Schwerpunkt der Flecken oder Banden. In Docht-Zirkular-Chromatogrammen wurden die R_f-Werte unter 45° zur Laufrichtung festgelegt.

Die in den Tabellen der Arbeit aufgeführten Werte geben stets das Mittel mehrerer Messungen wieder. Dabei waren die Versuche mit einer Fehlergrenze von etwa 3% reproduzierbar.

An Substanzmengen wurden in der Regel je Versuch 0,01 ml einer 0,01 m Analysenlösung aufgetragen. Für die Elektropapierchromatographie wurden 0,001 m Lösungen verwandt.

Sämtliche Versuche erfolgten bei einer Temperatur von 20° C ± 2°. Die verwendeten Chemikalien waren Merck p. a.-Substanzen. Lediglich Natronwasserglas (D 1,35) DAB 6 war von Riedel-de Haën, Niob- und Tantalpentoxyd von der Firma Dr. W. Francke (Frankfurt/Main). Für die Silicatuntersuchungen wurden alkalische Lösungen in Kautex-Flaschen aufbewahrt.

II. Versuche und Versuchsergebnisse

1. Das System Molybdän-Wolfram

Spezielle Untersuchungen über die chromatographische Trennbarkeit der beiden Elemente liegen noch nicht vor. Lediglich Pollard u. McOmie[25] erwähnen in ihrem allgemeinen Analysenschema den gleichzeitigen Nachweis von V, Mo und W auf papierchromatographischem Wege, während Lacourt u. Mitarb. bei quantitativen Bestimmungen von Molybdaten[20] und Wolframaten[18] jeweils einige Chromatogramme mit Trennungen der beiden Elemente aufführen.

Als Ausgangsverbindungen dienten die kristallisierten Metallate, aus denen verschiedene Lösungen dargestellt wurden. Die Darstellung der Metallatlösungen erfolgte durch Auflösen einer eingewogenen Menge in 0,01 ml NaOH-Lösung und die der Oxalatokomplexe durch Lösen in 0,1 m Oxalsäurelösung (s. Tab. 1). Nach Gross-

Tabelle 1

Verbindung	Konstitution	Konzentration mg MeO_3/100 ml	pH
A. Natriummolybdat	$(MeO_4)^{2-}$	143,9	12,0
B. Natriumwolframat	$(MeO_4)^{2-}$	231,9	12,0
C. Mo-Oxalatokomplex	$(MeO_3(C_2O_4)^{2-}$	143,9	1,5
D. W-Oxalatokomplex	$(MeO_3(C_2O_4)^{2-}$	231,9	1,5
E. Ammoniumparamolybdat . .	$(HMe_6O_{21})^{5-}$	80,0	4,8
F. Ammoniumparawolframat .	$(HMe_6O_{21})^{5-}$	160,0	4,8

MANN und KRÄMER[9] sind in den resultierenden Lösungen neutrale Salze zweibasischer komplexer Säuren anzunehmen, die in starker Verdünnung oder im alkalischen Bereich wieder zerfallen können, wobei komplexe Molybdate leichter eine Hydrolyse erleiden als die analogen Wolframate.

Sämtliche Banden der aufgeführten Verbindungen konnten nach Überführung in die Oxalatokomplexe mit einer 3%igen wäßrigen Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(II), Molybdän mit brauner, Wolfram mit gelber Farbe mit einer Empfindlichkeit von 0,0005 mg MoO_3/cm^2 bzw. 0,0010 mg WO_3/cm^2 sichtbar gemacht werden.

a) Papierchromatographische Untersuchungen

Einwandfreie Trennungen der Oxalatokomplexe der Lösungen C und D werden mit Laufmitteln erhalten, die vorwiegend aus Alkoholen und chlorierten Kohlenwasserstoffen zusammengestellt sind. Positive Farbreaktionen auf den fertigen Chromatogrammen ergeben sich erst, wenn die Lauflösungen einen gewissen Anteil Oxalsäure zur Vermeidung einer Solvolyse enthalten. Chromatogramme, in denen die Metallatlösungen A und B und die Paraverbindungen der Lösungen E und F mit solchen oxalsäurehaltigen Laufmitteln untersucht werden, ergeben die gleichen R_f-Werte wie die der Lösungen C und D. Bei Vergleich der erhaltenen Chromatogramme fallen zwei wesentliche Beobachtungen auf, nämlich das *Auftreten zweier Flecken je Verbindungsart*, bei einigen Systemen und die *Abhängigkeit der R_f-Werte von der Kettenlänge des Alkohols* (Tab. 2, S. 84). Das Auftreten mehrerer Flecken beobachteten u. a. schon POLLARD u. Mitarb.[26] bei verschiedenen Salzen der Erdalkalielemente. Die zweite Bande, Mo_2 und W_2, tritt stets gemeinsam am Rande der nassen[22, 24] Laufmittelfront auf. Oberhalb dieser Position trennen sich dann die Substanzen im Gebiet der trockenen Laufmittelzone. Es ist somit eine Verteilung der Gesamtmenge auf zwei Lösungsmittelphasen eingetreten. Diese Verteilung der Oxalatokomplexe in alkoholhaltigen Laufmitteln wird begünstigt durch das unterschiedliche Löslichkeitsverhältnis von Oxalsäure in solchen Mischungen. Wie eigene Versuche zeigen, nimmt die Löslichkeit von Oxalsäure in wäßrigen Alkohollösungen schnell mit steigender Kettenlänge des Alkohols ab. Hierdurch läßt sich auch die Abnahme der R_f-Werte bei Einsatz höherer Alkoholhomologen erklären.

Für analytische Trennungen sind die Bedingungen von Versuch 2 (Tab. 2) zu empfehlen.

b) Papierionophoretische Untersuchungen

Zur Ermittlung wirksamer Trenneffekte wurden die Wanderungsgeschwindigkeiten der Verbindungen (Tab. 1) in verschiedenen konzentrierten Pufferlösungen untersucht. In 0,01 m Pufferlösungen ergeben Unterschiede in der *Ionengröße* keine Trennungen. Die Ausnutzung unterschiedlicher *Komplexstabilität* durch Verwendung komplexbildender Pufferlösungen zeigte gleichfalls nur geringe Trenneffekte. Von wesentlichem Einfluß erwies sich dagegen bei Komplexverbindungen die

Tabelle 2

Versuch Nr.	Laufmittel	Papier	Methode		R_f-Wert
1	Methanol . . . . . 70 Chloroform . . . . 20 Oxalsäure 10%ig . . 10	2045a Mgl	Docht	Mo_1 W_1 Mo_2 W_2	0,95 0,86 0,76 0,76
2	Äthanol . . . . . 70 Chloroform . . . . 20 Oxalsäure 10%ig . . 10	2045a Mgl	Docht	Mo W	0,93 0,72
3	Propanol . . . . . 70 Chloroform . . . . 20 Oxalsäure 10%ig . . 10	2045a Mgl	Docht	Mo W	0,45 0,18
4	Butanol . . . . . 70 Chloroform . . . . 20 Oxalsäure 10%ig . . 10	2045a Mgl	Docht	Mo W	0,03 0,01
5	Methanol . . . . . 40 Chloroform . . . . . 50 Oxalsäure 10%ig . . 10	2045a Mgl	Docht	Mo_1 W_1 Mo_2 W_2	0,92 0,84 0,74 0,74
6	Methanol . . . . . 50 Chloroform . . . . 40 Oxalsäure 10%ig . . 10	2045a Mgl 2045a Mgl	Docht Docht	Mo_1 W_1 Mo_2 W_2	0,88 0,84 0,77 0,77
7	Methanol . . . . . 60 Chloroform . . . . 30 Oxalsäure 10%ig . . 10	2045a Mgl	Docht	Mo_1 W_1 Mo_2 W_2	0,87 0,79 0,70 0,70
8	Methanol . . . . . 70 CCl_4 . . . . . 20 Oxalsäure 10%ig . . 10	2045a Mgl	Docht	Mo_1 W_1 Mo_2 W_2	0,93 0,86 0,74 0,74
9	Äthyläther . . . . . 40 Äthanol . . . . . 40 Oxalsäure 10%ig . . 20	2043a Mgl	Aufsteigd.	Mo W_1 W_2	0,86 0,63 0,97
10	Butanol . . . . . 40 Äthanol . . . . . 40 Oxalsäure 10%ig . . 10 Salzsäure 8n 10	2043a Mgl	Aufsteigd.	Mo W	0,98 0,80
11	Äthyläther . . . . . 40 Äthanol . . . . . 40 Oxalsäure 10%ig . . 10 Salzsäure 8n 10	2043a Mgl	Aufsteigd.	Mo W	0,92 0,76
12	wie 11	2043a Mgl	Docht	Mo W	0,96 0,85

Konzentration der Elektrolytlösung. So erhält man gute Trennungen bei Verwendung der Oxalatokomplexe C und D in 0,1 m Pufferlösungen, die zur Vermeidung einer Hydrolyse überschüssige Oxalat-Ionen enthalten.

Durch nähere Untersuchungen konnten optimale Trennbedingungen für jeweils 0,01 ml der Lösungen C und D in folgenden Pufferlösungen ermittelt werden (Tab. 3).

Tabelle 3

Pufferlösungen		
p_H	Substanzen	im Verhältnis
0,80	0,1 m Oxalsäure: 1,0 m Salzsäure	80 : 20
0,90	0,5 m Oxalsäure —	100 —
1,40	0,1 m Oxalsäure —	100 —
1,50	Oxalsäure: 0,1 m $(COOK)_2$-Lösung	90 : 10
2,75	Oxalsäure: 0,1 m $(COOK)_2$-Lösung	50 : 50
4,45	Oxalsäure: 0,1 m $(COOK)_2$-Lösung	10 : 90

Innerhalb der Messung über die p_H-Abhängigkeit von d ergeben sich bei 100 V Klemmspannung und 2,0 Std Laufzeit die besten Trennungen mit

$$\begin{matrix} \text{Mo } d = 75{,}0 \\ \text{W } \ d = 64{,}0 \end{matrix} \quad \Delta d = 11{,}0 \text{ mm bei } p_H \text{ 1,40.}$$

Bei höherer H^+-Konzentration stört eine zu hohe Joulesche Wärmeentwicklung, bei geringerer H^+-Konzentration beginnt eine Hydrolyse, welche sich durch die schwächer werdende Farbreaktion bei dem unstabileren Mo-Oxalatokomplex anzeigt.

Die Zeitabhängigkeit von d wurde bei drei verschiedenen p_H-Werten (1,50; 2,75; 4,45) bei 100 V Klemmspannung untersucht. Die Oxalatokomplexe wandern dabei wie normale Ionen bei Zimmertemperatur[8]. Längere Phoresedauer erzielte weitere Weglängen (p_H 1,5, 3 Std; Mo:d = 85,0, W:d = 72,0; Δd = 13,0 mm). Bei längerer Phoresedauer erfährt bei p_H 4,45 der Mo-Oxalatokomplex eine weitere Hydrolyse. Die Spannungsabhängigkeit von d während 2,0 Std Phoresedauer, gemessen bei den p_H-Werten 1,50 und 2,75, gibt ebenfalls die Wanderung normaler Ionen bei Zimmertemperatur wieder[8], wobei eine höhere Klemmspannung größeres d bewirkt (p_H 1,5, 140 V; Mo:d = 83,0, W:d = 74,0; Δd = 9,0 mm).

Unter Anwendung der günstigsten Bedingungen wurden Auftrennungen der beiden Substanzen bei verschiedenen Mischungsverhältnissen durch wechselseitiges Verdünnen der Lösungen C und D miteinander bis an die Grenze der Nachweisempfindlichkeit erzielt. Die Weglängen differierten dabei gegenüber dem aufgeführten Mischungsverhältnis von 1:1

nur unwesentlich. Die Nichtlinearität von $d = f(t)$, wie sie aus Tab. 4 hervorgeht, erklärt sich aus der Nichtlinearität der in dieser Funktion zusammengefaßten übrigen nichtlinearen ionophoretischen Erscheinungen[8].

Tabelle 4

Versuch Nr.	Mischungsverhältnis 1:1					
	p_H	Zeit (Std)	V	mA	d (mm)	Δd (mm)
1	1,40	1,0	120	8,00	Mo 52,0 W 48,0	4,0
2	1,40	2,0	120	8,30	Mo 85,0 W 74,0	11,0
3	1,40	3,0	120	10,00	Mo 100,0 W 87,0	13,0

Nach Bedingungen von Versuch 2

angewandte Volumina (ml)	mg MeO_3	d (mm)	Δd (mm)
Mo 0,0095	$13{,}7 \cdot 10^{-3}$	83,0	8,0
W 0,0005	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	75,0	
Mo 0,0005	$0{,}7 \cdot 10^{-3}$	86,0	9,0
W 0,0095	$22{,}0 \cdot 10^{-3}$	77,0	

Die Übertragung der horizontalphoretischen Versuche auf die „Elphor-Va"-Apparatur gelingt nicht ohne Änderung der Versuchsbedingungen. Diese Apparatur benötigt, bedingt durch die Größe des Trennbogens, höhere Feldstärken, demnach zur Vermeidung größerer Joulescher Wärmeentwicklung Elektrolytlösungen geringer Leitfähigkeit (etwa 0,01 m Lösungen). Da andererseits die Molybdän-Wolfram-Trennung stark abhängig von der Konzentration der Pufferlösung ist, werden wirkungsvolle Trennungen erst bei Verwendung höher konzentrierter Elektrolyten mit kleiner Ionenstärke erhalten.

Bei Verwendung einer Pufferlösung mit geringer Oxalationenkonzentration und größerer Essigsäurekonzentration werden gute Trennungen mit schmalen Banden bei geringer Joulescher Wärmeentwicklung erzielt (vgl. Tab. 5). Der Trenneffekt beruht demnach auf dem durch die Elektrolytkonzentration hervorgerufenen inneren Widerstand gegen die Substanzwanderung.

Tabelle 5

Nr.	Pufferlösung	Strom	Konzentration mg MeO_3/Std	tg α
1	0,010 m an $(COOK)_2$	400 V	Mo 0,026	0,53
	0,083 m an CH_3COOH	14 mA	W 0,042	0,48
2		440 V	Mo 0,032	0,73
		18 mA	W 0,051	0,66

Durch photometrische Bestimmung nach elektropapierchromatographischer Trennung der Oxalatokomplexe nach Versuch 2 von Tab. 5 ist eine quantitative Bestimmung von Molybdän-Wolfram-Mischungen möglich. Nach 15,0 Std Phoresedauer werden die anfallenden Flüssigkeitsmengen, nach Zerstörung des Oxalatokomplexes, durch die Reduktion des Thiocyanatkomplexes[21] getrennt photometrisch bestimmt. Einige Modellanalysen ergaben die Werte der Tab. 6.

Tabelle 6

Nr.	Mengen in mg MeO_3			
	aufgetragen/Std	durchgesetzt	gefunden	% Fehler
1	Mo 0,052	0,780	0,774	— 0,9
	W 0,041	0,615	0,621	+ 1,0
2	Mo 0,032	0,480	0,487	+ 1,5
	W 0,051	0,765	0,780	+ 2,0
3	Mo 0,026	0,390	0,381	— 2,2
	W 0,084	1,260	1,235	— 2,0

Die auftretenden Fehler liegen in der Größenordnung photometrischer Messungen. Ein Vorteil der ausgearbeiteten Methode besteht in der Möglichkeit, die verschiedensten Verbindungen der beiden Elemente zur Trennung zu bringen. Durch Verwendung einer alkalischen Ausgangslösung werden alle vorliegenden Verbindungen in die Metallate überführt, aus denen sich bei Eintritt in den überschüssigen oxalsauren Elektrolyten die stabilen Oxalatokomplexe bilden, die getrennt und bestimmt werden.

2. Das System Niob-Tantal

Papierchromatographische Niob-Tantal-Trennungen in Form ihrer Fluoridkomplexe wurden bisher nur von Burstall u. Mitarb.[5] als Vorversuche für Trennungen an Cellulosesäulen und von Hunt, North u. Wells[14] bei Mineraluntersuchungen erwähnt. Bruninx, Eeckhout u. Gillis[3] trennen die Oxalatokomplexe unter Verwendung verschiedener carbonsäurehaltiger Pufferlösungen. Dabei werden, wie auch eigene Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zeigten, sehr schwache Trennungen erhalten und eine sichere Identifizierung ist nur durch Verwendung radioaktiver Isotopen möglich.

In die folgenden papierchromatographischen Untersuchungen wurden neben den Oxalatokomplexen von Nb und Ta noch die von V und Ti mit einbezogen, da diese Elemente in den Begleitmineralien auftreten. Für papierionophoretische Trennungen wurden die Kalium- und Natriummetallate der beiden Elemente ausgewählt.

Da als Ausgangsverbindungen die Pentoxyde vorliegen, mußte zur Gewinnung löslicher Verbindungen über einen Schmelzaufschluß gegangen werden. Die Oxalatokomplexe wurden über einen Hydrogensulfataufschluß nach einer Arbeitsweise von Powell und Schoeller[27] dargestellt. Die Darstellung der Alkalimetallate erfolgte

durch einen Kaliumcarbonataufschluß. Aus den Kaliummetallatauflösungen wurden die Natriummetallate nach Jander und Ertel[15] durch Zugabe überschüssiger Na^+-Ionen bei 0° C als kristallisierte Verbindungen gewonnen (vgl. Tab. 7).

Tabelle 7

	Verbindung	Konstitution	Konzentration mg/100 ml	pH
A	Nb-Oxalatokomplex	$(NbO(C_2O_4)_3)^{3-}$	26,58 Oxyd	0
B	Ta- „ „	$(TaO(C_2O_4)_3)^{3-}$	44,17 „	0
C	Ti- „ „	$(TiO_2(C_2O_4)_2)^{2-}$	7,99 „	0
D	V- „ „	$(VO_2(C_2O_4)_2)^{3-}$	18,19 „	0
E	Fe- „ „	$(Fe(C_2O_4)_3)^{3-}$	Verunreinigung	0
F	K-Niobat	—	500,00 Oxyd	14
G	K-Tantalat	—	500,00 „	14
H	Na-Niobat	—	200,00 Metallat	12
J	Na-Tantalat	$(Ta_5O_{16})^{7-}$	400,00 „	12

Der Nachweis der aufgeführten Verbindungen gelingt bei den Oxalatokomplexen mit Tannin. Dabei ist die Einhaltung eines geeigneten pH-Wertes auf dem Papier wichtig. Die Tantal- und Titanfarben erscheinen im sauren Gebiet, die anderen Farben erst im alkalischen Gebiet, wobei der Tantalfleck verblaßt. Für die Kaliummetallate gilt das gleiche Nachweisschema, wenn vorher durch Sprühen mit Oxalsäurelösung die Oxalatokomplexe gebildet werden. Bei den Natriummetallaten versagt dieses Verfahren. Es gelingt jedoch, diese Verbindungen mit wäßriger Pyrogallollösung nachzuweisen, wobei im sauren Gebiet Tantal und im alkalischen Niob angefärbt werden.

Die Empfindlichkeit beträgt zwischen 0,0001 und 0,0001 mg/cm² je Element.

a) Papierchromatographische Untersuchungen

In einer Reihe systematischer Versuche waren für eine Trennung der Oxalatokomplexe Laufmittel erfolgreich, die vorwiegend aus Keton und Salzsäure bestehen. Positive Farbnachweise auf den fertigen Chromatogrammen sind erst bei Zurückdrängung einer Solvolyse der Komplexverbindungen durch Zusatz von Oxalsäure zu den Lauflösungen möglich. In den in Tab. 8 aufgeführten Versuchen gelingt die Trennung von fünf Elementen der Lösungen A—E mit Laufzeiten zwischen 6,0 und 10,0 Std. Bei sonst konstanten Versuchsbedingungen sind die R_f-Werte von der HCl-Konzentration der Lauflösung abhängig. Bei geringeren Salzsäuremengen und acetonhaltigen Lauflösungen zeigen die R_f-Werte eine regelmäßige Lage zueinander mit einem allgemeinen Minimum in 0,3 m Salzsäure (Versuch 4—6).

Höhere HCl-Konzentrationen in butanon-2-haltigen Laufmitteln ergeben einen unregelmäßigeren Verlauf (Versuch 7—9). Offenbar finden in allen Versuchen Beeinflussungen der Komplexstabilität durch konkurrierende Reaktionen zwischen Oxal- und Salzsäure statt.

Nach Abschluß dieser Arbeit erschien eine Veröffentlichung von Brunnix, Eeckhout u. Gillis[4]. Die Verff. trennten die Elemente Nb und Ta

unter Verwendung radioaktiver Isotope in stärker salzsaurer Ketonlösung. In diesem Medium versagen die leichter und sicherer zu handhabenden oben aufgeführten Farbreaktionen, wie eigene Versuche zeigten.

Tabelle 8

Nr.	Lauflösung	Papier	Methode	R_f-Wert
1	Wasser 100	2043a Mgl	Aufst.	Nb 0,90 Ta 0,90 Fe 0,95
2	Aceton . . . . . 80 8n Salzsäure . . . . 10 Oxalsäure 10%ig . . 10	2043a Mgl	Aufst.	Nb 0,73 Ta 0,20 Fe 0,95
3	Aceton . . . . . 80 8n Salzsäure . . . . 10 Oxalsäure 10%ig . . 10	2043a Mgl	Abst.	Fe 0,90 Nb 0,85 Ta 0,46
4	Aceton . . . . . 80 8n Salzsäure . . . . 10 Oxalsäure 10%ig . . 10	2043a Mgl	Docht	Fe 1,00 Nb 0,85 V 0,69 Ta 0,51 Ti 0,51
5	Aceton . . . . . 80 3n Salzsäure . . . . 10 Oxalsäure 10%ig . . 10	2043a Mgl	Docht	Fe 0,88 Nb 0,81 V 0,64 Ta 0,54 Ti 0,39
6	Aceton . . . . . 80 2n Salzsäure . . . . 10 Oxalsäure 10%ig . . 10	2043a Mgl	Docht	Fe 0,93 Nb 0,84 V 0,75 Ta 0,68 Ti 0,45
7	Butanon 2 . . . . . 90 8n Salzsäure . . . . 5 Oxalsäure 10%ig . . 5	2045a Mgl	Docht	Fe 1,00 Nb 0,78 V 0,69 Ta 0,51 Ti 0,43
8	Butanon 2 . . . . . 80 8n Salzsäure . . . . 10 Oxalsäure 10%ig . . 10	2045a Mgl	Docht	Fe 1,00 Nb 0,83 V 0,66 Ti 0,50 Ta 0,46
9	Butanon 2 . . . . . 70 8n Salzsäure . . . . 20 Oxalsäure 10%ig . . 10	2045a Mgl	Docht	Fe 0,96 Nb 0,85 V 0,72 Ti 0,54 Ta 0,45

Für analytische Trennungen sind die Bedingungen von Versuch 6 u. 8 (Tab. 8) zu empfehlen.

b) Papierionophoretische Untersuchungen

Eine Trennung der Kaliummetallate, Lösung F und G im alkalischen Gebiet mit 0,01 m Pufferlösungen ist wegen des Auftretens mehrerer Teilchenarten, I, II und III (vgl. Abb. 2, S. 98) mit gleicher Wanderungsgeschwindigkeit schlecht möglich. Das Auftreten mehrerer Kondensationsprodukte während des ionophoretischen Versuches ist nicht überraschend, da sich in den Ausgangslösungen schon hydrolytische Erscheinungen durch Abscheiden eines Kristallisates in Lösung F und eines schleimigen Niederschlages in Lösung G kurz nach Darstellung anzeigen. Bemerkenswert ist das Auftreten einer zweifellos ungeladenen Teilchensorte, die ständig am Startpunkt verbleibt. Wie sich durch die Stärke der Farbreaktionen anzeigt, fällt die Konzentration der aufgetrennten Aggregationsprodukte von Bande I zu III ab. Auffällig ist weiterhin die Unregelmäßigkeit der von den Banden eingenommenen Positionen, welche unabhängig vom p_H-Wert, sowie der Spannung und Phoresedauer sind. Eine längere Phoresedauer vermag keine weitere Wanderung zu erzielen, wie der Vergleich von Versuch 1 zu 3 zeigt (vgl. Tab. 9).

Tabelle 9

	Pufferlösungen						
	p_H	Substanzen				im Verhältnis	
	9,6	0,01 m KOH : 0,01 m $KHCO_3$				20 : 80	
	10,6	0,01 m KOH : 0,01 m $KHCO_3$				50 : 50	
	11,8	0,01 m KOH : 0,01 m $KHCO_3$				80 : 20	
Nr.	Pherogramme						
	p_H	V	mA	Zeit (Std)	*d* (mm)		
					I	II	III
1	9,6	100	0,55	2,0	Nb 35,0	—	0,0
					Ta 35,0	28,0	0,0
2	9,6	150	0,80	3,0	Nb 20,0	—	0,0
					Ta 15,0	—	0,0
3	9,6	150	0,80	7,0	Nb 23,0	18,0	0,0
					Ta 30,0	17,0	0,0
4	10,6	100	0,60	2,0	Nb 28,0	20,0	0,0
					Ta 35,0	—	0,0
5	11,8	100	0,60	2,0	Nb 25,0	16,0	0,0
					Ta 27,0	—	0,0

Eine Trennung der Natriummetallate, Lösung H und J, mit den Pufferlösungen der Tab. 9 aus Kaliumsalzen ergibt keine diskreten Banden. Die Phorese in 0,01 m Pufferlösungen aus Natriumsalzen verläuft dagegen einwandfrei. Obwohl die Natriummetallate in überschüssigen Na^+-ent-

haltenden Lösungen sehr schwer löslich sind, ist bei Verwendung gleicher Molarität von Analysen- und Pufferlösung keine Störung zu bemerken. In allen Versuchen sind gute Trennungen auch verschiedener Mischungsverhältnisse der beiden Lösungen zu verzeichnen, da die Tantalbanden sehr geringe Wanderungsgeschwindigkeiten aufweisen. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Natriumniobats ist relativ unbeeinflußt durch den herrschenden p_H-Wert. Das Natriumtantalat zeigt damit einen den Kaliummetallaten analogen Wanderungsverlauf (Tab. 10).

Tabelle 10

Pufferlösungen

p_H	Substanzen	im Verhältnis
8,20	0,01 m Natriumborat : 0,01 m NaOH	87,6 : 12,4
10,15	0,01 m Natriumborat : 0,01 m NaOH	50 : 50
12,00	— 0,01 m NaOH	— 100

Pherogramme von Mischungen

Nr.	p_H	V	mA	Zeit (Std)	*d* (mm)	Δd (mm)
	Lösg. H:J wie *1:1* ml					
1	8,20	150	0,6	2,0	Nb 85,0 Ta 12,0	63,0
2	10,15	150	0,6	2,0	Nb 80,0 Ta 10,0	70,0
3	12,00	150	0,7	2,0	Nb 86,0 Ta 4,0	82,0
	H:J wie *1:10* ml					
4	10,15	150	0,6	2,0	Nb 88,0 Ta 7,0	81,0
	H:J wie *10:1* ml					
5	10,15	150	0,6		Nb 81,0 Ta 8,0	73,0

Der wechselseitige Einfluß der Konzentration der Substanzen hinsichtlich ihrer Weglängen ist gering, wie der Vergleich mit dem Verhalten der Einzelelemente zeigt. Aus diesen Untersuchungen geht weiterhin hervor, daß die Weglänge des Natriumniobats klar von der Phoresedauer beeinflußt wird. Natriumtantalat bleibt jedoch praktisch am Startpunkt stehen und zeigt damit einen den Kaliummetallaten analogen Wanderungsverlauf.

Die elektropapierchromatographischen Trennversuche an den Natriummetallaten bestätigen die geringe Wanderung von Natriumtantalat. Während Natriumniobat einwandfrei wandert, bildet Ta unter dem gleichen Winkel einen langgestreckten fixierten breiten Flecken, was sich leicht durch die unterschiedlichen Farbreaktionen bei verschiedenen p_H-Werten erkennen läßt.

3. Das System Silicat-Phosphat

Silicate wurden bisher papierchromatographisch nur von Lacourt, Sommereyns u. Claret[19] in einer Mischung mit Molybdän und Bor bearbeitet. Silicat zeichnet sich dabei durch stetes Verbleiben am Startpunkt aus, ungeachtet zahlreicher Lauflösungsvarianten. Phosphate sind, wie eingangs schon erwähnt worden ist, chromatographisch eingehend untersucht. Die Hauptschwierigkeit bei Silicatuntersuchungen in verdünnten wäßrigen Lösungen liegt, wie Blasius u. Czekay[1] bei photometrischen Messungen der Heteropolysäurereaktion mit Molybdän zeigen konnten, in dem undefinierten Kondensationsgrad solcher Lösungen. Der Kondensationsgrad wäßriger verdünnter Phosphatlösungen ist stabil, während derjenige von Silicatlösungen durch verschiedene Faktoren, die sich in ihrer Wirkung überlagern, beeinflußt wird. Durch eine Reihe von Arbeiten verschiedener Autoren[2, 12, 17, 30] sind danach hauptsächlich Art der Darstellung (p_H, Molverhältnis $Na_2O : SiO_2$, Temperatur), Eigenkonzentration an Silicat, Fremdelektrolytkonzentration, Alter der Lösung und Temperatureinflüsse verantwortlich zu machen.

Um die Wanderung von Silicat-Ionen unter einfachen Bedingungen beobachten zu können, gelangten einmal definierte und möglichst niedrigpolymere Verbindungstypen zur Anwendung. Für die weiteren Silicatuntersuchungen wurden Wassergläser bestimmter Molverhältnisse mit herangezogen (s. Tab. 11).

Tabelle 11

Verbindung	$Na_2O : SiO_2$	Konzentration mg/100 ml	p_H
A $Si(OCH_3)_4$		530,0	1,1—12,9
B $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$		1000,0	12,4
C Natronwasserglas (D 1,35) DAB 6		950,0	10,4
D Natronwasserglas	1:1		12,3
E Natronwasserglas	1:2		11,1
F Natronwasserglas	1:3		10,6
G KH_2PO_4		1000,0	4,4

Die resultierende Siliciumkonzentration der Lösungen A—F betrug demnach 100 mg Si/100 ml.

Das Tetramethylorthosilicat wurde nach einer Vorschrift von Helferich u. Hansen[13], Natriumsilicat nach Vesterberg[31], hergestellt. Der Orthoester wurde zur Gewinnung einer Silicatlösung stets mit der für den betreffenden Versuch benutzten Pufferlösung hydrolysiert. Die Herstellung der Gläser erfolgte durch Schmelzen von feingemahlenem Sand mit Natriumcarbonat im Platintiegel. Die Gehaltsbestimmungen der in Wasser gelösten Schmelzen an Si wurden nach einer Vorschrift von Müller[23] durch Titration des hydrolytisch entstandenen NaOH durchgeführt. Nach Berechnung der genauen Mengen erfolgte die endgültige Verdünnung auf die oben angegebene Konzentration.

Als Farbreaktion für Silicate und Phosphate wurde die Heteropolysäurebildung mit Molybdän und ihre anschließende Reduktion zu Molybdänblau in Anlehnung an die Arbeit von Lacourt u. Mitarb.[19] benutzt. Die Grenze der Nachweisempfindlichkeit lag bei beiden Elementen bei etwa 0,001 mg/cm² Fleckengröße.

a) Papierchromatographische Untersuchungen

Neben der Trennung der beiden Elemente interessierte besonders das Verhalten von Silicat. Wie aus einer zitierten Arbeit[19] hervorgeht, ist die Trennung normal wandernder Ionen von Silicat leicht, da dieses in den üblichen Laufmitteln am Start verbleibt. Da überwiegend organische Lösungen Silicationen nicht transportieren, wurde in den folgenden Versuchen die Wanderung in überwiegend wäßriger Phase untersucht. Entsprechend den Erwartungen findet in wäßrigen Laufmitteln eine Wanderung statt, welcher aber stets mit einer starken Streifenbildung verbunden ist. Diese Streifenbildung kann durch eine wäßrige Pufferlösung (p_H 10,2), Versuch 4, vermieden werden, wobei aber ebenfalls keine Wanderung erfolgt. Die sonst so erfolgreiche Benutzung einer Komplexbildung, Versuch 5, oder die Verwendung eines mit Anionenaustauscherharz Dowex 2×8 getränkten Papieres, Versuch 7, zeigen keinen Erfolg. Die in Tab. 12 aufgeführten Chromatogramme mit einer durchschnittlichen Laufzeit von 3,0—5,0 Std bilden eine Auswahl der in dieser Richtung erzielten Ergebnisse.

Tabelle 12

Nr.	Lauflösung	Papier	Methode	R_f-Wert	Bemerkung
1	Wasser 100	2045a Mgl	Aufst.	Si 0,0—0,80	Streifen
2	Wasser 100	2043a Mgl	Docht	Si 0,0—0,95	Hauptmenge in 0
3	Ammoniak . . . 100 1%ige Lösung . .	2043a Mgl	Docht	Si 0,0—1,00 P 1,00	Streifen
4	Na-Borat 0,2 m . 56 Salzsäure 0,1 m . 44	2043a Mgl	Docht	Si 0,00 P 1,00	gute Trennung
5	Aceton . . . . . 80 Ammonmolybdat-lösung* . . . 20	2045a Mgl	Docht	Si 0,00 P 1,00	gute Trennung
6	Wasser 100	2043 Dowex 2×8	Aufst.	Si 0,0—0,90	Streifen
7	$KHSO_4$-Lösung . 1,0 n 100	2043 Dowex 2×8	Aufst.	Si 0,1—1,00	Nachweis schlecht

* Ammonmolybdatlösung: 5%ige Ammoniumparamolybdatlösung in 9,1%iger Salpetersäure gelöst.

b) Papierionophoretische Untersuchungen

Da Silicat in den papierchromatographischen Versuchen ein von anderen Ionen stark abweichendes Verhalten zeigt, liegt das Schwergewicht der folgenden Messungen auf der ionophoretischen Untersuchung der Wanderungsbedingungen dieser Verbindungen. Unter Einhaltung bestimmter Ausgangsbedingungen erstrecken sich die Untersuchungen besonders auf die Einflüsse, die durch die Ionengröße infolge von Konden-

sationserscheinungen gegeben sind. Gleichzeitige photometrische Messungen bieten auf Grund des benutzten Reaktionsablaufes, einer Reduktion der Silicomolybdänsäure, die Möglichkeit einer Kontrolle des Gleichgewichtsanteils an monomerem Silication[1].

Bei der Messung der p_H-Abhängigkeit von d werden mit den Lösungen A und B bei 100 V Klemmspannung und 2,0 Std Phoresedauer weitestgehend niedrigpolymere Silicationen untersucht. Der Orthoester bietet

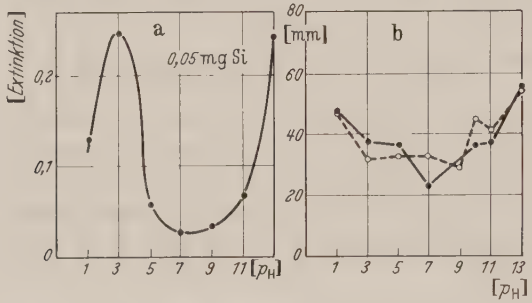


Abb. 1. *a* Extinktionskurve von Silicomolybdänsäure einer Menge von 0,05 mg Si in Abhängigkeit vom p_H-Wert der Silicat-Ausgangslösung; *b* Weglänge zweier Silicatlösungen (A und B) in Abhängigkeit vom p_H-Wert der Elektrolytlösungen

seiner Konstitution nach die größte Gewähr, bei einer Hydrolyse monomere Ionen zu bilden. Er wurde 20,0 Std nach seiner Hydrolyse mit der für den betreffenden Versuch benutzten Pufferlösung zur Messung gebracht. Von diesen Lösungen wurden gleichzeitig die Extinktionskurven aufgenommen. Bei Vergleich der graphischen Darstellung des Kurvenverlaufes von 0,05 mg Si in Abb. 1, interpoliert aus den aufgenommenen Extinktionskurven, mit der Hauptbande I der Lösung A fällt ein ähnlicher Ablauf auf. Die Extinktionskurve gibt die p_H-Abhängigkeit eines Gleichgewichtsanteils an monomerem Silication wieder.

Durch den im Prinzip gleichartigen ionophoretischen Kurvenverlauf ist auch die Größe der Wanderungsgeschwindigkeit als ein Maß für den bei dem jeweiligen p_H-Wert vorliegenden Gleichgewichtsanteil an monomerem Silication zu werten.

Die Minima in den Kurven um p_H 7 finden auch äußerlich durch das Auftreten einer Oxyhydratfällung in der hydrolysierten Esterlösung ihren Ausdruck.

Bemerkenswert innerhalb der ionophoretischen Messungen ist noch das Auftreten von Kondensationsprodukten (Bande II und III) im alkalischen Bereich, deren Anteil bei der Natriumsilicatlösung B größer ist. Diese Erscheinung und die differierenden Wanderungsgeschwindigkeiten beruhen nach der Konstanz der übrigen Ausgangsbedingungen auf der unterschiedlichen Darstellung der verwendeten Silicatlösungen.

Die Messung der *Zeitabhängigkeit* von *d* erfolgte in den Pufferlösungen (Tab. 13) bei 100 V Klemmspannung und 2 p_H-Werten kurze Zeit nach Darstellung der Lösungen A und B im Vergleich zur Phosphatlösung G.

Wie zu erwarten, zeigt Phosphat eine normale Wanderung, deren Geschwindigkeit wie schon SANSONI u. KLEMENT[29] feststellten, mit dem p_H-Wert variiert.

Tabelle 13

Pufferlösungen

p_H	Substanzen			im Verhältnis
1,10	0,1 m Glykokoll	:	0,1 m HCl	5,7 : 94,3
3,05	0,1 m Glykokoll	:	0,1 m HCl	82,1 : 17,9
5,00	0,2 m K-Biphthalat	:	0,1 m NaOH	50,0 : 47,7 auf 200
6,90	0,1 m Veronal-Na	:	0,1 m HCl	53,6 : 46,4
8,95	0,2 m Natriumborat	:	0,1 m HCl	87,6 : 12,4
10,00	0,2 m Natriumborat	:	0,1 m NaOH	59,0 : 41,0
11,00	0,2 m Natriumborat	:	0,1 m NaOH	50,1 : 49,9
12,90	0,1 m Glykokoll	:	0,1 m NaOH	10,0 : 90,0

Pherogramme

Nr.	p_H	mA	Lösung A		Lösung B			Extinktion Lösung A
			I	II	I	II	III	0,05 mg Si
1	1,10	12,50	47,0		47,5			0,1280
2	3,05	4,05	37,5		31,5			0,2465
3	5,00	2,20	36,0		32,5			0,0585
4	6,90	2,20	22,5		32,5			0,0260
5	8,95	2,15	—		28,5			0,0325
6	10,00	2,30	36,0		45,0	35,5	23,0	—
7	11,00	2,25	37,0	27,0	41,0	34,0	24,0	0,0660
8	12,90	4,65	55,0		54,0	41,0		0,2415

Von den beiden Silicatlösungen ergibt der hydrolysierte Ester anfangs einen weitgehend phosphatanalogen Wanderungsverlauf, ehe die Geschwindigkeit auf Null absinkt, während das Metasilicat schon nach etwa 2,0 praktisch stehenbleibt. Auch eine längere Phoresedauer von 15,0 Std kann diese Banden nicht wesentlich weiterbewegen.

Entsprechend ihrer Darstellungsweise sind die Unterschiede in den Wanderungsgeschwindigkeiten wiederum auf die unterschiedliche Teilchengröße der Ionen zurückzuführen. Die hydrolysierte Esterlösung in der überwiegend monomeren Form läuft weiter und aggregiert später unter dem Einfluß des elektrischen Feldes als die zweifellos stärkerpolymere Metasilicatlösung (Tab. 14, S. 96).

Bei Messungen der Zeitabhängigkeit von *d* der hochpolymeren Wassergläser (Lösungen D, E und F) wurden keine getrennt auftretenden

Kondensationsprodukte, jedoch wiederum das starke Absinken der Wanderungsgeschwindigkeit bei längerer Phoresedauer beobachtet.

In den Untersuchungen der Spannungsabhängigkeit von d der Lösungen A, B und C wird unter den vorangegangenen Bedingungen der Tab. 14

Tabelle 14

Nr.	p_H	mA	Zeit (Std)	d (mm)				
					I	II		
1	11,0	2,15	1	Na_2SiO_3	36,0		KH_2PO_4	47,5
2	11,0	2,30	2		46,0			66,0
3	11,0	2,55	3		48,0			78,0
4	11,0	2,80	15		54,0			—
5	12,9	3,80	1	Ester	36,0			48,0
6	12,9	4,30	2		56,0	45,0		77,0
7	12,9	4,70	3		70,0	45,0		102,0
8	12,9	6,00	4		76,0	38,0		120,0

die Zeit mit 2,0 Std konstant gehalten und die Klemmspannung variiert. Dabei ergeben sich den $d = f(t)$-Messungen analoge Wanderungen. Phosphat erreicht wiederum ein nahezu lineares Verhältnis, während die Weglängen der Silicatlösungen sich mit der Menge ihres Anteils an monomeren Ionen (hydrolysierte Esterlösung > Natriumsilicatlösung) denen von Phosphat nähern. Auch hierbei kann eine Erhöhung der Klemmspannung keine weitere Bewegung einmal fixierter Banden bewirken (Tab. 15).

Tabelle 15

Nr.	p_H	Volt	mA		d (mm)		
1	10,0	60	1,30	Na_2SiO_3	41,0	KH_2PO_4	53,0
2		100	2,20		42,5		64,0
3		140	3,80		43,0		73,0
4	12,9	60	2,20	Ester	43,5		50,0
5		100	4,50		54,0		78,0
6		140	6,50		60,0		106,0

Bei Messungen von d in Abhängigkeit vom Alter der bei p_H 10,0 in gepufferten und ungepufferten Lösungen aufbewahrten Silicatlösungen A, B und C, ergibt sich eine klare Abhängigkeit von der Puffergegenwart. Bei gepufferten Lösungen verläuft eine zeitbedingte Hydrolyse in engeren Grenzen, was sich im ionophoretischen Versuch, ebenfalls bei p_H 10,0 und 100 V Klemmspannung während 2,0 Std, durch eine größere Konstanz von d und das weniger zahlreiche Auftreten von Aggregationsprodukten während der Messungen über die Zeit von 6 Tagen bemerkbar macht.

Die elektropapierchromatographischen Trennungen verlaufen, bedingt durch die starke Adsorption der Silicationen am Papier, unregelmäßig. Während Orthophosphat unter normalem Winkel abgelenkt wird, bleibt

Silicat unter Einfluß des elektrischen Feldes stehen. Diese Methode führt somit zu einer diskontinuierlichen Auftrennung von Silicat-Phosphat-Gemischen, analog der Natriumniobat-Natriumtantalat-Trennung!

III. Ionophoretische Wanderungsvorgänge

Die spezielle Wirksamkeit der *ionophoretischen Methode* tritt bei den Untersuchungen von Kondensationsvorgängen amphoterer Verbindungen hervor. Dabei gelingt es unter geeigneten Bedingungen, Aggregationsprodukte zu trennen und so direkt sichtbar zu machen.

Die Abb. 2—4 (S. 98) zeigen solche Trennungen. Bei den Kaliummetallaten von Niob und Tantal treten in Abb. 2 nach Versuch 3, Tab. 9, nebeneinander drei Kondensationsprodukte auf, wobei die am Startpunkt verbleibende Teilchenart anscheinend schon kolloidalen Charakter besitzt. Ebenso zeigen die hydrolysierten Orthoester in Abb. 3 und das Metasilicat in Abb. 4 nach den Versuchen 1—8 der Tab. 13 (S. 95) in bestimmten p_H-Bereichen Trennungen verschiedener Teilchensorten.

Die ionophoretische Wanderung dieser Verbindungen erfolgt unter einem analogen Ablauf. Die Substanzen bewegen sich zuerst mit normaler Geschwindigkeit. Nach einer gewissen Zeit aber, die von der Natur der Ausgangslösung und den Versuchsbedingungen abhängt, kommt ihre Wanderung zum Stillstand.

Anschaulich lassen sich die beobachteten Vorgänge am Verhalten von Silicatlösungen erklären. Von einem energetischen Standpunkt aus kann nach Jander u. Haubold[16] angenommen werden, daß die primären Aggregationsvorgänge des monomeren Silications, insbesondere beim Ausgang vom Orthoester, über Wasserstoffbrückenbindungen verlaufen.

$$-\mathrm{Si}-\mathrm{OH}\ldots\ldots\mathrm{HO}-\mathrm{Si}-$$

Die übliche Hauptvalenzbindung kristallisierter Silicate

$$-\mathrm{Si}-\mathrm{O}-\mathrm{Si}-\mathrm{O}-\mathrm{Si}-$$

kann demgegenüber durch die stattgefundene Behandlung aufgespalten werden. In den resultierenden Lösungen stehen die betreffenden Anionen in Abhängigkeit von den Ausgangsbedingungen im reversiblen Gleichgewicht zwischen diesen beiden Zuständen. Der Übergang zu einer irreversiblen Kondensationsstufe durch eine Gleichgewichtsverschiebung an den mehr oder minder zahlreich vorhandenen Teilchenarten erfolgt in Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen schneller oder langsamer durch die Einwirkung des elektrischen Feldes. Die Erreichung eines höher aggregierten irreversiblen Kondensationsgrades ist gleichzeitig durch das Stehenbleiben der Banden gekennzeichnet.

Bei Vergleich der Phorese der niedrigpolymeren Silicatlösungen A, B und D tritt dieser Unterschied in der Gleichgewichtslage in den unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten und besonders in der Zahl ihrer Kondensationsanteile deutlich hervor.

Die Fixierung hoch aggregierter Teilchen ist leicht durch die gleichzeitige Abnahme ihrer Nettoladung und die starke Adsorptionskraft der Cellulose zu erklären. Eine Steigerung der Klemmspannung hebt die

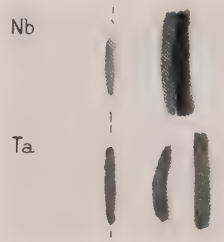


Abb. 2. Ionophorese von Kaliumniobat- und Kaliumtantalatlösungen zeigt verschiedene Teilchensorten

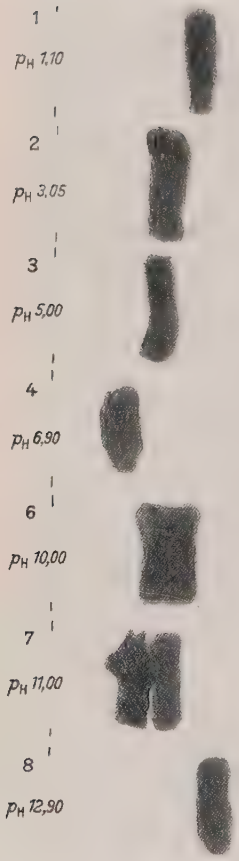


Abb. 3. Silicatlösung A

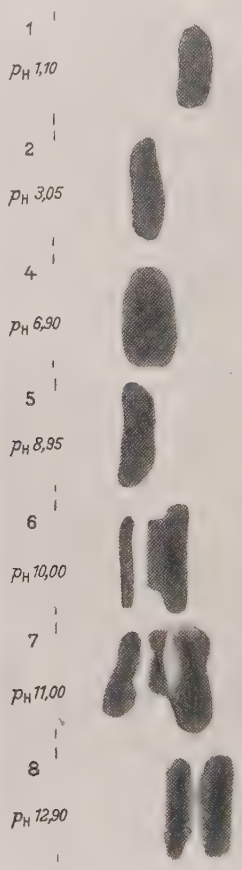


Abb. 4. Silicatlösung B

ergeben in bestimmten p_H-Bereichen der Elektrolytlösungen verschiedene Teilchensorten

Adsorption nicht auf, da unter erhöhter Feldstärke weitere Kondensation eintritt. Auch äußerlich machen sich eingetretene Aggregationsvorgänge in einer erschwerten Farbreaktion bemerkbar. Als Beweis dieser theoretischen Deutung kann das Verhalten der Natriummetallate von Niob und Tantal angesehen werden. Trotz der absolut gleichen Ausgangs- und Versuchsbedingungen ist in den Wanderungsgeschwindigkeiten der sonst so analogen Verbindungen ein extremer Unterschied zu beobachten. Dies kann nur auf der vom übrigen analytischen Verhalten her bekannten Differenz im Aggregationsbestreben beruhen. Unter den aufgeführten Versuchsbedingungen erleidet das instabilere Na-Tantalat eine Kondensation und Fixierung, während das Na-Niobat noch stabil genug ist, um normal zu wandern.

Die vorliegende Arbeit wurde im Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Wir danken dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. G. Jander, für Unterstützung und Diskussion und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln.

Zusammenfassung

Die Untersuchungen erstreckten sich sowohl auf die Trennung der einzelnen Elemente als auch auf die Verfolgung der grundsätzlichen Vorgänge, wobei den Aggregationserscheinungen besondere Beachtung geschenkt wurde.

Im einzelnen gelang es, Mo/W in Form ihrer Oxalato-Komplexe mit beiden Methoden gut zu trennen und eine quantitative Bestimmung auszuarbeiten.

Während die Oxalato-Komplexe des Nb und Ta auch in Gegenwart von Fe, Ti und V gut papierchromatographisch getrennt werden konnten, erwiesen sich für die Ionophorese die Natriummetallate am geeignetsten. Die Kaliummetallate zeigten verschiedene Aggregationsstufen.

Da Silicat in den üblichen Laufmitteln nicht wandert, war eine Abtrennung von Orthophosphat leicht zu erzielen. Mit Hilfe der Ionophorese konnten bei verdünnten wäßrigen Silicatlösungen in Abhängigkeit vom p_H-Wert verschiedene Aggregationsstufen sichtbar gemacht werden.

Literatur

[1] Blasius, E., u. A. Czekay: diese Z. **147**, 1 (1955). — [2] Brintzinger, H., u. B. Troemer: Z. anorg. allg. Chem. **181**, 240 (1929). — [3] Bruninx, E., J. Eeckhout u. J. Gillis: Anal. chim. Acta **14**, 74 (1956); vgl. diese Z. **154**, 149 (1957). — [4] Bruninx, E., J. Eeckhout u. J. Gillis: Mikrochim. Acta **43**, 689 (1956); vgl. diese Z. **154**, 55 (1957). — [5] Burstall, F. H., P. Swain, A. F. Williams and G. A. Wood: J. chem. Soc. (London) **1952**, 1497; vgl. diese Z. **140**, 142 (1953). — [6] Ebel, J.-P., u. Y. Volmar: C. R. Acad. Sci. **233**, 415 (1951); vgl. diese Z. **136**, 290 (1952). — [7] Giri, K. V., and N. A. N. Rao: Nature (London) **169**, 923 (1952); vgl. diese Z. **141**, 133 (1954). — [8] Grassmann, W., u. K. Hannig: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **290**, 1 (1952); vgl. diese Z. **140**, 293 (1953). — [9] Grossmann, H., u. H. Krämer:

Z. anorg. allg. Chem. **41**, 43 (1904). — [10] Grunze, H., u. E. Thilo: S.-B. dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Math. allg. Naturwiss. **1953**, Nr. 5, 3; vgl. diese Z. **149**, 281 (1956). — [11] Hapke, I.: Dissertation, T. U. Berlin-Charlottenburg 1955. — [12] Harman, R. W.: J. physic. Chem. (London) **1925/26**, 29. — [13] Helferich, B., u. J. Hansen: Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 795 (1924). — [14] Hunt, E. C., A. A. North and R. A. Wells: Analyst **80**, 172 (1955); vgl. diese Z. **151**, 59 (1956). — [15] Jander, G., u. D. Ertel: J. Inorg. Nucl. Chem. **1956**, 139. — [16] Jander, G., u. H. Haubold: Diplomarbeit, T. U. Berlin-Charlottenburg 1953. — [17] Jander, G., u. W. Heukeshoven: Z. anorg. allg. Chem. **201**, 361 (1931). — [18] Lacourt, A., u. Gh. Sommereyns: Mikrochim. Acta **41**, 604 (1954); vgl. diese Z. **148**, 232 (1955/56). — [19] Lacourt, A., Gh. Sommereyns u. M. Claret: Mikrochim. Acta **38**, 444 (1951); vgl. diese Z. **137**, 449 (1952/53). — [20] Lacourt, A., Gh. Sommereyns, J. Hoffmann, S. Frank-Frederic u. G. Wantier: Anal. chim. Acta **8**, 444 (1953); vgl. diese Z. **144**, 42 (1955). — [21] Lange, B.: Kolorimetrische Analyse, Verlag Chemie, Weinheim 1952. — [22] Lederer, M.: Nature (London) **162**, 776 (1948). — [23] Müller, W.: Z. anorg. allg. Chem. **236**, 232 (1938). — [24] Munier, R., et M. Macheboeuf: Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **31**, 1144 (1949); vgl. diese Z. **132**, 430 (1951). — [25] Pollard, F. H., and J. F. W. McOmie: Chromatographic Methods of Inorganic Analysis, Butterworth, London 1953. — [26] Pollard, F. H., J. F. W. McOmie, J. V. Martin and C. J. Hardy: J. chem. Soc. (London) **1955**, 4332. — [27] Powell, A. R., and W. R. Schoeller: Analyst **50**, 485 (1925); vgl. diese Z. **75**, 204 (1928). — [28] Sansoni, B., u. R. Klement: Angew. Chem. **65**, 422 (1953); vgl. diese Z. **141**, 463 (1954). — [29] Sansoni, B., u. R. Klement: Angew. Chem. **66**, 598 (1954); vgl. diese Z. **149**, 286 (1956). — [30] Thilo, E.: S.-B. dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Math. allg. Naturwiss. **1950**, Nr. 4. — [31] Vesterberg, K. A.: Z. anorg. allg. Chem. **88**, 341 (1914).

Dr.-Ing. E. Blasius, Anorg.-chem. Institut der Technischen Universität, Berlin-Charlottenburg, Hardenbergstr. 34 (Chemiegeb.)

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

A New Spot Test for Vanadium(V)

By

V. Pandu Ranga Rao and **G. Gopala Rao**

(Eingegangen am 3. Januar 1957)

Many of the tests for the colorimetric or spot test detection of vanadium are not specific. Thus the commonly employed hydrogen-peroxide test is susceptible to interference by iron(III), titanium(IV), cerium(IV) and (III), molybdates, chromates etc. The α-benzoin oxime test also is affected by molybdates and tungstates which give white precipitates while the vanadium benzoin oxime compound is yellow.

Recently Přibil and Michal[1] reported a qualitative test for vanadium with quercetin. When a solution containing vanadium at p_H 6—7 is shaken with a 0.5% solution of quercetin in a 1:1 mixture of ether and acetylacetone, the organic layer turns an intense red colour. The presence of iron salts intereferes with the reaction. The disturbing effect of iron

salts is reported to be removed by masking with complexon IV. A solution of quercetin in acetone turns green in the presence of vanadium.

We have found that salicylic acid gives a very specific test for the detection of vanadium(V). This colour reaction can also be adapted for a spot test procedure. The details are described below.

Materials Required. (a) Salicylate reagent: A 0.1% solution of sodium salicylate in water is used as the reagent. (b) 20 N sulphuric acid or sirupy phosphoric acid.

Procedure for the Color Reaction in a Test Tube. About 0.1 ml of the sodium salicylate reagent is taken in a test tube and treated with 2.0 ml of sirupy phosphoric acid (89%) or 2.0 ml of about 20 N sulphuric acid. Then one drop of the vanadate solution is added and the contents thoroughly mixed. A turquois blue colour develops immediately, fading into a pale blue in about five minutes. The intensity of the colour is observed to be dependent upon the concentration of vanadate in the range of low concentrations.

Effect of Acid Concentration. Our experiments show that the overall concentration of phosphoric acid must be at least 7 molar for the appearance of the turquois blue colour with vanadium(V). If the concentration of phosphoric acid is decreased below this value, the colour does not develop properly.

If sulphuric acid is used in place of phosphoric acid, the concentration of the acid should lie between 15 N and 25 N. Below 15 N sulphuric acid concentration, the color test is not answered. Above 25 N acid concentration, although the blue colour appears transiently, it quickly turns yellow and then slowly becomes red. We have found that it is best to keep the sulphuric acid concentration at about 20 N. However, we recommend that sirupy phosphoric acid is to be preferred to sulphuric acid. Increase in the volume of phosphoric acid added does not very much affect the color test, because the usually available sirupy phosphoric acid has a concentration which is about the optimum concentration required for the test; whereas in the case of sulphuric acid, we have to suitably dilute in order to secure the optimum concentration required.

When concentrated nitric acid and concentrated hydrochloric acid are used, only a faint blue green color is produced, even at relatively high concentrations of vanadium.

Possible Substitutes for Salicylic Acid. We have found that salicylaldehyde (o-hydroxy benzaldehyde) in alcoholic solution behaves somewhat similarly to salicylic acid. But its sparing solubility in water precludes its regular use for the color test now developed. p-Hydroxybenzoic acid, or p-hydroxybenzaldehyde do not give any color reaction with vanadium(V).

Interferences. We have carried out experiments to investigate the interference of other inorganic ions with the color test now proposed for vanadium. Fe^{III}, U^{VI}, Cr^{VI}, Mn^{VII}, Mo^{VI} and W^{VI} do not interfere even in amounts as high as 100 μg in 2 ml. With cerium(IV)-sulphate solution

a black precipitate is obtained with the salicylic acid reagent in slightly acid or even strongly acid solution. The formation of this black precipitate does not interfere with the color test, because the turquois blue with vanadium(V) can be seen clearly in the supernatent liquid after the precipitate settles. Titanium(IV) gives a light yellow colour with the salicylate reagent and this does not materially interfere with the test for vanadium(V). The violet colour obtained with iron(III) in neutral or slightly acid medium is discharged at the high acid concentration used, in the color test for vanadium(V). Reducing ions like iron(II), uranium(IV), titanium(III), etc. interfere as they reduce vanadium(V).

Sensitivity of the Test. When carried out as a test tube reaction, the limit of identification has been found to be 50 μg of vanadium in a total volume of 2.0 ml.

Spot Test Procedure. The test now discovered by us can also be adapted as a spot test procedure for the detection of vanadium(V). The procedure recommended is as follows:—3 drops of 20 N sulphuric acid or sirupy phosphoric acid are added to one drop of sodium salicylate solution taken on a spot plate and thoroughly mixed. To this one drop of vanadium(V) solution is added and mixed by means of a glass rod when a turquois blue colour is developed.

Identification limit: 5 μg,
Concentration limit: 1:10000.

Summary

A new specific color reaction for the detection of vanadium(V) has been described. This consists in treating the vanadium(V) solution with 0.1% sodium salicylate solution in a medium of 20 N sulphuric acid or sirupy phosphoric acid. A turquois blue color results.

Reference

[1] Přibil, R., and J. Michal: Chem. Listy **48**, 621 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **144**, 140 (1955).

Prof. G. Gopala Rao, D. Sc., Head of the Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Jadavpur University, Calcutta-32, India

Bismuthiol II as an Analytical Reagent

Part VIII*

Volumetric Determination of Bismuth and Palladium

By
Anil Kumar Majumdar and Madan Mohan Chakrabartty

(Eingegangen am 15. Januar 1957)

Estimation of bismuth[1, 2] and palladium[3] and their separations from each other and as well from other elements with Bismuthiol II were investigated and found that bismuth could be estimated only when the p_H of the solution was less than 2.5. At a high p_H and in presence of a tartrate, citrate or EDTA the bismuth complex was quite unstable. Palladium on the other hand could be determined at any p_H and the palladium complex was remarkably stable in acid and alkaline solutions and in presence of most of the complexing agents, except cyanide which formed a far more stable complex.

Instability of both bismuth and palladium complexes, under the conditions stated above, helped their titrimetric determination after their separation as Bismuthiol II complexes from their respective solutions.

The bismuth complex, after separation, was dissolved by chelation with EDTA in presence of ammonium chloride-ammonium hydroxide buffer and the excess EDTA was back titrated with standard magnesium solution with eriochrome black T as the indicator.

Similarly, the palladium complex was dissolved in an excess of standard potassium cyanide solution and the excess of cyanide was back titrated with standard silver nitrate solution with potassium iodide as indicator till the appearance of turbidity due to silver iodide.

Experimental

Reagents and standard solutions

A 5% (w/v) aqueous solution of potassium iodide and a 0.4% (w/v) alcoholic solution of eriochrome black T were used as indicators.

A 0.5% (w/v) aqueous solution of the reagent, potassium salt of Bismuthiol II (m.p. 248° C), was used as the precipitant.

A buffer solution of ammonium chloride-ammonium hydroxide was prepared by mixing 6.75 g ammonium chloride with 57 ml ammonia (sp. gr. 0.888) and diluted to 100 ml.

---

* Part VII see Z. analyt. Chemie **155**, 166 (1957).

A potassium cyanide solution was prepared and standardised against a standard silver nitrate solution using potassium iodide as indicator. The strength of the silver nitrate solution was determined gravimetrically as the chloride.

0.02 M EDTA was prepared from weighed amount of disodium salt of ethylenediamine tetra-acetic acid dihydrate and was titrated against a magnesium sulphate solution (approx. 0.02 M) using eriochrome black T as indicator.

Estimation of Bismuth

Procedure. The bismuth was precipitated by the reagent from the solution according to the procedure mentioned in previous papers[1, 2] and the precipitate after filtration and washing was transferred with water in a conical flask containing a measured excess of 0.02 M EDTA (Na salt) solution and 10 ml of the buffer solution. The amount of EDTA added depended on the amount of bismuth present. Eriochrome black T indicator (8 to 10 drops) was then added to the solution which was diluted to 100 ml before back titration with the magnesium sulphate solution. At the end point, the colour of the solution changed from blue to pink. The results are given in Table 1.

Table 1

1 Bi = 1 EDTA
1 ml 0.02 M EDTA solution = 4.18 mg Bi
1 ml EDTA solution = 0.99 ml magnesium solution

Bi taken mg	EDTA solution added ml	Mg soln. consumed in back titration ml	0.02 M EDTA soln. consumed by Bi ml	Bi found mg
4.70	10	8.8	1.1	4.60
11.75	10	7.1	2.8	11.70
23.50	20	14.25	5.6	23.41
23.50	20	14.25	5.6	23.41
47.00	30	18.5	11.3	47.20

Estimation of Palladium

Procedure. From the solution, the palladium was precipitated by the reagent, filtered and washed according to the method of MAJUMDAR and CHAKRABARTTY[3] and dissolved in the solution of 0.047 M potassium cyanide. To this solution was added 5 ml of 1:1 ammonia (sp. gr. 0.888), water to dilute it to about 100 ml and 2 ml of potassium iodide as indicator. The excess of the potassium cyanide in the solution was then back titrated with the standard silver nitrate solution till the appearance of turbidity due to silver iodide. The results are given in Table 2.

Table 2

1 Pd = 4 KCN
1 ml 0.047 M KCN solution = 1.254 mg Pd
1 ml 0.047 M KCN solution = 0.94 ml silver nitrate solution

Pd taken mg	KCN soln. added ml	$AgNO_3$ soln. consumed in back titration ml	0.047 M KCN soln. consumed by Pd ml	Pd found mg
3.30	10	6.95	2.6	3.26
6.60	20	13.90	5.2	6.52
13.20	20	8.95	10.5	13.17
19.80	30	13.80	15.3	19.20

Summary

Bismuth and palladium were determined volumetrically after precipitation as bismuthiol II complexes. Bismuth-bismuthiol complex was dissolved in excess of EDTA (disodium salt) at a p_H of about 10 and the excess of the EDTA was back titrated with magnesium solution. Palladium complex on the other hand was dissolved in cyanide, the excess of which was back titrated with silver nitrate. The results of bismuth were highly satisfactory but those due to palladium were accurate within about —1%.

References

[1] Majumdar, A. K.: J. Indian chem. Soc. **19**, 396 (1942); **21**, 347 (1944). — [2] Majumdar, A. K., and M. M. Chakrabartty: Z. analyt. Chem. **154**, 262 (1957). — [3] Majumdar, A. K., and M. M. Chakrabartty: Z. analyt. Chem. **155**, 1 (1957).

A. K. Majumdar, Professor of Inorganic Chemistry, Jadavpur University, Jadavpur, Calcutta-32 (India)

Chemical Laboratories, Banaras Hindu University, Banaras (India)

Oxidative Determination of Thiosulphate by Alkaline Ferricyanide Using Osmium Tetroxide as a Catalyst

By

G. S. Deshmukh and **M. G. Bapat**

(Eingegangen am 28. Januar 1957)

Introduction

Although osmium shows a number of valencies from 0 in carbonyls to 8 in the octafluoride and tetroxide, its most thoroughly studied redox couple is $Os^{VIII} \rightleftharpoons Os^{IV}$ brought about by bromide[4], iodide[10], hydrazine[3] and arsenic(III)[6]. This forms the basis of the use of osmium tetroxide as a catalyst in the titration of trivalent arsenic with permanganate or ceric sulphate[6], as also the oxidation by chlorate. Octavalent osmium forms a per-compound with alkali, which behaves as a strong oxidant. However the only reductants so far cited for its reduction to the hexavalent state are nitrite[9], and alcohol[9]. Preliminary studies revealed that thiosulphate brings about this reduction. Further search for other common alkaline reductants showed that arsenic(III), selenite, tellurite, thiocyanate, and hydrazine behave in the same manner. Indeed, with hydrazine the reduction occurs in two stages, the hexavalent osmate going over to the colloidal tetravalent state by excess reductant. Moreover, these lower oxidation states could be reoxidised to the per-osmate by alkaline iodine or ferricyanide. Alkaline ferricyanide as such was found to react but very slowly (if at all) with thiosulphate. Above

reactions suggested the possibility of the osmium catalysed oxidation of thiosulphate by alkaline ferricyanide. Test experiments showed this to be the case. Alkaline oxidation of thiosulphate by hypoiodite[1], permanganate[8], hypochlorite[11] bring about the oxidation of the sulphur to sulphate. This redox reaction was therefore studied in some detail with a view to establish the stoichiometry of the reaction and to determine the operative conditions under which it can be adopted for the determination of thiosulphate.

Experimental

Potassium ferricyanide was E. Merck sample, recrystallised from water and dried at 60° C. Its purity was checked iodometrically with 0.1N thiosulphate solution and was found to be 99.9% pure. 0.1N thiosulphate solution was prepared from E. Merck sodium thiosulphate recrystallised from water. Its strength as determined by 0.1N potassium iodate, was checked against the same iodate by iodine monochloride method[7]. This was necessary because, as subsequent experiments showed thiosulphate is oxidised to sulphate by alkaline ferricyanide (in iodine monochloride procedure, too, it is oxidised to sulphate). 0.1N ceric sulphate solution was prepared and standardized by 0.1N arsenious oxide as usual. The catalyst solution contained 1 g of osmium tetroxide (B.D.H.) in 400 ml 0.1N sulfuric acid. 25% KOH solution was used to maintain the necessary alkalinity.

Aliquot of thiosulphate solution was transferred to an Erlenmeyer flask, to which a weighed excess of potassium ferricyanide was added (this was calculated on the basis of the oxidation of thiosulphate to sulphate as preliminary experiments showed that quite more than ferricyanide required for oxidation to tetrathionate stage was consumed). The alkalinity was adjusted at different values (cf. Table 1). Finally 1—2 drops of catalyst were added and the reaction mixture was allowed to stand over different intervals. The solution was then made up to a known volume. Aliquot portions of it were treated for excess ferricyanide and ferrocyanide formed. The former was performed either in acid medium iodometrically, or in the alkaline medium by 0.1N arsenious oxide using amperometric 'Dead Stop End Point[5]', wherein the indicator current falls to zero at the equivalence point.

In presence of osmium tetroxide the alkaline reduction of ferricyanide by arsenious oxide was found to be quick and quantitative at an overall 10—15% alkali concentration. The titration of ferrocyanide with ceric sulphate was followed in presence of 1 N hydrochloric acid, using either ferrous o-phenanthroline indicator, or by 'Dead Stop End Point' titration. The indicator current initially increases and then decreases to a minimum with a small rise after the equivalence point. Blank determinations were carried out to determine any decomposition of the ferricyanide used, under identical conditions. Table 1 summarises the results of these experiments wherein the influence of alkali concentration, excess ferricyanide amount of thiosulphate, on the rate of the reaction was studied. The amount of catalyst was (in accordance with the definition and characteristics of the catalyst) found to be very small. Thus with one drop of the catalyst, the reaction proceeded smoothly and rapidly.

Table 1. *Oxidation of Thiosulphate by Alkaline Ferricyanide*

(a) Effect of alkali concentration

ml 0.05M thio	g mol. of pot. ferricyanide added	Overall alkali conc. %	Time of reaction min	ml of 0.05M thio found	Diff. %
5	0.0025	3	10	4.9	— 2.0
5	0.0025	5	10	4.95	— 1.0
5	0.0025	7	10	4.98	— 0.4
10	0.0100	5	10	9.95	— 0.5

Blank: From 0.01 g mol. ferricyanide under identical conditions 0.0098 g mol. ferricyanide were recovered.

(b) Effect of excess ferricyanide used

5	0.0025	5	5	4.7	— 6.0
5	0.0050	5	5	4.85	— 3.0
5	0.0100	5	5	5.01	+ 0.2

(c) Effect of thiosulphate concentration

5	0.0025	8	10	4.95	— 1.0
10	0.0050	8	10	9.8	— 2.0
15	0.0080	8	10	14.8	— 1.3

(d) Direct titration of ferricyanide with thiosulphate

ml 0.1M ferricyanide	Overall alkali conc. %	Time for titration min	ml of 0.05M thiosulphate	Diff. %
25	5	20	6.4	+ 2.5
35	7	15	8.85	+ 0.6
35	10	10	8.75	—
35	12	10	8.65	— 1.3

The quick rate of the oxidation of thiosulphate at 5—10% alkali concentration, suggested the possibility of a direct titration. Trial experiments proved this to be feasible. Potentiometric or 'Dead Stop End Point' indication was used. Either thiosulphate was added to alkaline ferricyanide solution or *vice versa*. The indicator current increases to a maximum and then falls to zero at the equivalence point. In the latter case, the indicator current at zero value throughout the titration increases with excess ferricyanide. The optimum alkali concentration for rapid oxidation was found to be 8—10%.

The fact that ferricyanide, which is yellow-green, is reduced to colorless ferrocyanide further revealed the possibility of a colorimetric determination. Preliminary experiments were performed in this direction, using Hilger Spekker Photoelectric Absorptiometer and blue filter, with a range 430—470 mμ. The details of these experiments appear elsewhere[2].

The calculations were based on the following equation:

$$S_2O_3^{--} + 10\ OH^- + 8Fe(CN)_6^{3-} = 2SO_4^{2-} + 8Fe(CN)_6^{4-} + 5H_2O$$

One gram molecule of thiosulphate is equivalent to 8 equivalents of ferricyanide (i.e. difference of iodometric thio values or alkaline arsenious oxide titre values) or ferrocyanide (ceric sulphate).

Thus 1 ml 0.1M thio $\cong$ 8 ml of 0.1N thio (iodometric titre difference for ferricyanide)
$\cong$ 8 ml of 0.1N ceric sulphate.

Incidently it was observed that the oxidation of thiosulphate by alkaline ferricyanide was exothermic. Thermochemical determinations showed that the heat of oxidation of 1 g mol. of thiosulphate amounts to about 230 Kcal. This may account for the ease with which this redox reaction occurs.

Sincere thanks of the authors are due to Dr. S. S. Joshi, D. Sc. (London), for kind interest in the work.

Summary

The catalytic action of osmium tetroxide has been utilised in the determination of thiosulphate by oxidation to sulphate with alkaline ferricyanide. Both direct and indirect procedures were developed. In the former the titration was carried out either ways using amperometric detection. In the latter, both the excess ferricyanide and ferrocyanide formed, were determined by arsenious oxide or iodometrically with thiosulphate, and by ceric sulphate respectively. The high conversion factor, availability of alternate procedures, use of potassium ferricyanide as a standard oxidant with a high molecular weight are characteristic features of this redox procedure.

References

[1] Abel, E.: Z. anorg. allg. Chem. **74**, 396 (1912). — [2] Bapat, M. G., and S. V. Tatwawadi: Naturwissenschaften, in press. — [3] Crowen, W. R., and H. D. Kirschman: J. Amer. chem. Soc. **51**, 175 (1929). — [4] Crowen, W. R., and H. D. Kirschman: J. Amer. chem. Soc. **54**, 1324 (1932). — [5] Foulk, C. W., and A. T. Bawden: J. Amer. chem. Soc. **48**, 2045 (1926). — [6] Gleu, K.: Z. analyt. Chem. **95**, 305 (1933). — [7] Jamieson, G. S.: Amer. J. Sci. **39**, 639 (1915). — [8] Kolthoff, I. M.: Pharmac. Weekbl. **61**, 841 (1924). — [9] Sidgwick, N. V.: Chemical Elements and their Compounds, p. 1500, Oxford University Press, London (1950). — [10] Treadwell, F. P.: Analytical Chemistry, p. 508. — [11] Willson, V. A.: Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **7**, 44 (1935); cf. Z. analyt. Chem. **105**, 56 (1936).

M. G. Bapat, M. Sc., 48, Dr. Radhakrishnan Hostel, Banaras Hindu University, Banaras-5 (India)

Aus dem Scientific Research Institute, Hongo, Tokyo (Japan)

Verwendung des Absorptionseffektes der Elektronen- und Röntgenstrahlen zur qualitativen und quantitativen Analyse

Von
SH. YAMAGUCHI

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 9. Januar 1957)

Die aus den schwereren Atomen bestehenden Kristallite absorbieren weiche Elektronen- und Röntgenstrahlen, während sie die härteren durchlassen[2]. Dieser Absorptionseffekt läßt sich, wie gezeigt werden soll,

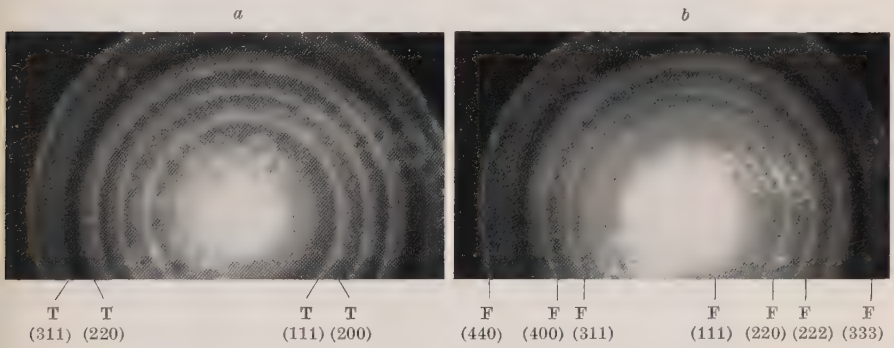


Abb. 1a u. b. Elektronenbeugungsbilder von ThO_2—Fe_2O_3. Wellenlänge 0,0274 Å bei (*a*), 0,0479 Å bei (*b*). Kameralänge: 495 mm. Die Positive (*a*) und (*b*) sind ungefähr 3,8fach und 2,2fach nachvergrößert. T: ThO_2 F: Gamma-Fe_2O_3

mit Hilfe von Elektronenbeugung und Röntgenstrahlenmikroskopie zur Analyse der Aktinid enthaltenden Probe verwenden.

Als Versuchsprobe wurde ein mechanisches, pulverisiertes Gemenge von ThO_2-Fe_2O_3 (Gewichtsverhältnis $ThO_2 : Fe_2O_3 = 2 : 1$) ausgewählt, das also Metalle der dritten Gruppe der chemischen Analyse enthält. Die Probe lieferte die in Abb. 1 (a) und (b) wiedergegebenen Beugungsbilder, die auf Grund der Messung der Netzebenenabstände für die qualitative Analyse durchaus geeignet sind. Auf den beiden Bildern nimmt man auch den Absorptionseffekt sehr deutlich wahr. In der Tat treten die für ThO_2 charakteristischen Ringe auf dem Bild (a), das mit den härteren Elektronen (Wellenlänge: 0,0274 Å) erhalten wurde, stärker auf als auf dem mit den weicheren Elektronen (0,0479 Å) erzeugten Bild (b). Demgegen-

über bleiben die Ringe von Gamma-Fe_2O_3 von den angewandten Wellenlängen annähernd unabhängig. Das beruht darauf, daß ThO_2 aus Atomen

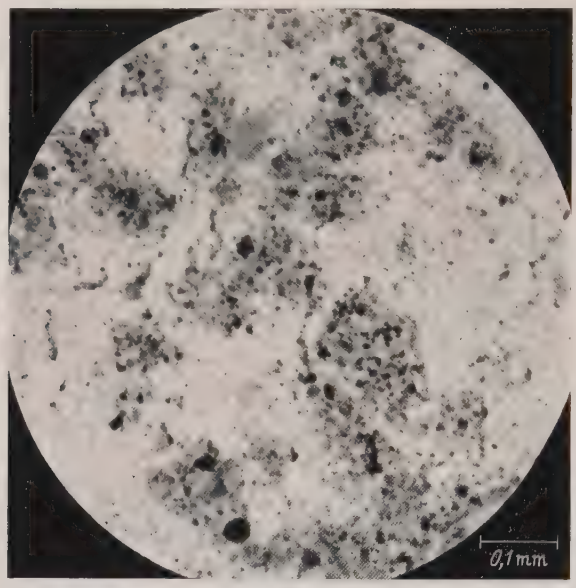


Abb. 2. Schattenbild von ThO_2—Fe_2O_3 (Gewichtsverhältnis 1 : 1) mit Röntgenstrahlen. Dunkle Teilchen: ThO_2. Helle Teilchen: Fe_2O_3

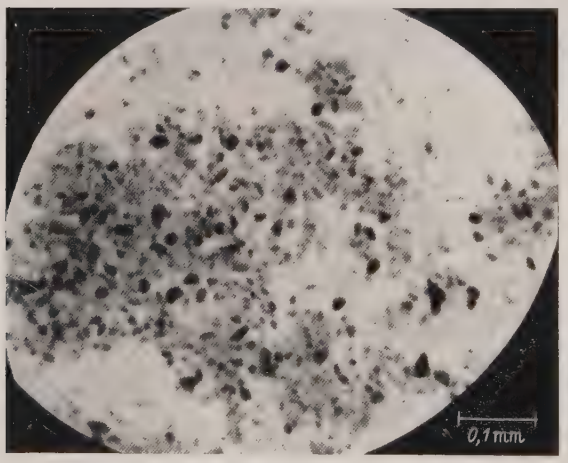


Abb. 3. Schattenbild von rohem Monazit. Dunkle Teilchen: $ThSiO_4 \cdot (Ce, Y)PO_4$

der höheren Ordnungszahl (90) und Fe_2O_3 aus den der niedrigeren Ordnungszahl (26) besteht. Beobachtung des Absorptionseffektes auf den Beugungsbildern mit abwechselnden Wellenlängen gestattete Auslesung

einer Reihe der charakteristischen Ringe, deren Intensitäten gegen Änderung der angewandten Wellenlänge empfindlich waren.

Um die Durchlässigkeit der einzelnen Kriställchen in der Probe für Röntgenstrahlen (Wellenlänge: etwa 1 Å) zu untersuchen, wurden Schattenbilder der Kriställchen unter einem Röntgenstrahlenmikroskop des Cosslettschen Typus[1] geprüft. Zur Mikroskopie bereitete man eine Probe, deren Gewichtsverhältnis $ThO_2 : Fe_2O_3 = 1 : 1$ betrug. Sie ergab ein Schattenbild, wie es in Abb. 2 wiedergegeben ist. Auf diesem Bild entsprechen die dunklen Teilchen ThO_2, und die halbdurchlässigen Fe_2O_3. Die ersten absorbierten die Strahlen weitgehend, während die Fe_2O_3-Kriställchen verhältnismäßig durchlässig sind. Das deutet also auf die Möglichkeit der qualitativen Analyse mittels Röntgenmikroskopie hin. Die Absorptionskoeffizienten der Elemente verhalten sich unter den vorliegenden Umständen annähernd wie deren Ordnungszahlen.

Das Röntgenbild kann auch zu Schätzungen der quantitativen Zusammensetzung der Proben dienen. Auf dem Röntgenbild von Abb. 2 steht die Zahl der dunklen Teilchen in einer direkten Beziehung zum ThO_2-Gehalt der Probe. Abb. 3 wurde an einem Pulver aufgenommen, das durch Pulverisieren des natürlichen Monazites bereitet wurde. Nach einer üblichen chemischen Analyse enthielt es ungefähr 50 Gew.-% $ThSiO_4 \cdot (Ce, Y)PO_4$. Nach der Zahl der dunklen Teilchen, die man auf Abb. 3 schätzt, ist Abb. 3 annähernd gleich Abb. 2. Abb. 2 ist hier also als Eichbild zur quantitativen Analyse anzusehen.

Zusammenfassung

Die Beobachtung des Absorptionseffektes bei der Elektronenbeugung und Röntgenstrahlenmikroskopie kann sowohl zur qualitativen als auch zur quantitativen Analyse eines wirksamen Gemenges dienen.

Literatur

[1] Cosslett, V. E., and W. C. Nixon: J. appl. Physics **24**, 616 (1953). — [2] Yamaguchi, Sh.: Z. Naturforsch. **11a**, 255 (1956). — Z. physik. Chem. N. F. **7**, 115 (1956); diese Z. **154**, 28 (1957); **155**, 21 (1957); **156**, 16 (1957).

Sh. Yamaguchi, Scientific Research Institute, Ltd., 31, Kamifuji (Hongo), Tokyo, Japan

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. *Handbuch der analytischen Chemie.* Herausgegeben von W. Fresenius und G. Jander. Zweiter Teil. *Qualitative Nachweisverfahren.* Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1955, 1956.

Band Ib. *Elemente der ersten Nebengruppe.* Kupfer, Silber, Gold. Bearbeitet von H. Bode. XIII, 144 Seiten mit 14 Abbildungen. Preis geb. 30.— DM.

Band II. *Elemente der zweiten Gruppe.* Bearbeitet von H. Hartmann (Beryllium, Calcium, Strontium, Barium), H. Hartmann und A. Hoffmann (Magnesium), H. Wendt und A. Brechlin (Zink, Cadmium), J. Jander und H. H. Schöne (Quecksilber). XIV, 400 Seiten mit 99 Abbildungen. Preis 78,— DM.

Band IVaβ. *Elemente der vierten Hauptgruppe II.* Bearbeitet von H. Haraldsen (Germanium), H. Haraldsen und S. Olsen (Zinn). XIV, 210 Seiten mit 14 Abbildungen. Preis 42,— DM; geb. 46,— DM.

Band IVb, Va/b. *Elemente der vierten Nebengruppe und der fünften Gruppe.* Bearbeitet von G. Jantzsch (Titan, Zirkonium, Hafnium, Thorium, Vanadium, Niob, Tantal, Protactinium), S. Kühnel Hagen (Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut). XIV, 756 Seiten mit 105 Abbildungen. Preis 42,— DM.

Band VIIIbα. *Elemente der achten Nebengruppe I.* Bearbeitet von B. Grüttner und W. Zschaage (Eisen), H. Hahn (Kobalt, Nickel). XIV, 233 Seiten mit 33 Abbildungen. Preis 53,60 DM.

Band IX. *Vorproben und Trennungen der Kationen und Anionen. Analyse durch Vorproben, Lösen und Aufschließen. Trennungsgänge.* Bearbeitet von M. E. Straumanis (Bedeutung und Ausmaße der Vorprobe), A. Ievinş und M. E. Straumanis (Inlösungbringen von Substanzen einschließlich Aufschlußverfahren), K. Stegemann (Qualitative Trennungen der Kationen und Anionen). XIV, 311 Seiten mit 20 Abbildungen. Preis 63,— DM.

In rascher Aufeinanderfolge sind nun von dem 2. Teil des Handbuches, der die qualitativen Nachweisverfahren behandelt, sechs neue Bände erschienen[1]. Damit nähert sich dieser Teil des Handbuches seinem Abschluß, was zweifellos von vielen Benutzern des Werkes sehr begrüßt werden wird. Schon jetzt liegt in dem Handbuch ein Nachschlagewerk von einmaliger Vollständigkeit und Sorgfalt der Bearbeitung vor. Man ist den Verfassern der einzelnen Abschnitte und auch den Herausgebern für die überaus große Mühe, die sie in selbstloser Art aufgewendet haben, sehr zu Dank verpflichtet.

Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von W. Fresenius und G. Jander. Dritter Teil. *Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden.* Band IIIaβ/IIIb. *Elemente der dritten Hauptgruppe Teil II und der dritten Nebengruppe.* Zweite Auflage. Bearbeitet von G. Rienäcker und H.-G. Jerschkewitz (Gallium, Indium, Thallium), K. Lang (Bestimmung des Thalliums in Handelspräparaten und in biologischem Material, ergänzt von G. Rienäcker und H.-G. Jerschkewitz), A. Brukl und A. Faessler (Scandium, Yttrium, Elemente der Seltenen Erden, Röntgenspektralanalyse), O. Erbacher (Actinium und Mesothor 2), W. Herr

[1] Besprechungen früherer Bände vgl. diese Z. **140**, 272 (1953) und früher.

(Actinium und Isotope). XIV, 452 Seiten mit 8 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956. Preis 87,— DM.

Die im Jahre 1942 erschienene erste Auflage der Bestimmungs- und Trennungsmethoden der Elemente der dritten Gruppe ist seit mehreren Jahren vergriffen. Die dadurch notwendig gewordene neue Auflage sollte den neuesten Stand der analytischen Chemie auf diesem Gebiet wiedergeben. Da sich bald zeigte, daß die aufzuwendende Arbeitssumme besonders bei Bor und Aluminium weit über das vorgesehene Maß hinausging, entschloß man sich diese beiden Elemente zunächst auszuklammern. Aber auch bei den verbleibenden Elementen, die in der nun vorliegenden zweiten Auflage bearbeitet sind, mußten die älteren Angaben in vielen Teilen überprüft und ergänzt werden, zahlreiche neue Methoden (komplexometrische Titrationen) mußten aufgenommen und neue Arbeitsrichtungen (radiometrische Analyse, Chromatographie) berücksichtigt werden. Im ganzen bedeutet dies eine Vermehrung des Umfanges von 320 Seiten in der ersten Auflage auf 452 Seiten in der jetzigen Auflage. Die Literatur ist im letzten Abschnitt bis 1953, in den Hauptabschnitten bis 1955 berücksichtigt. Wie in allen anderen Bänden des Handbuches ist die Bearbeitung in jeder Hinsicht mustergültig.

C. J. van Nieuwenburg und J. W. L. van Ligten, *Kwalitatieve Chemische Analyse*, 4. Aufl., 326 Seiten. D. B. Centen's Uitgeversmaatschappij N. V., Amsterdam 1956. Preis 14,50 Hfl.

Die qualitative chemische Analyse von van Nieuwenburg ist 1945 erstmalig erschienen und liegt nun bereits in der 4. Auflage vor. Im ersten, allgemeinen Teil des Werkes werden die theoretischen Grundlagen der analytischen Chemie in der üblichen Art, aber bewußt verhältnismäßig kurz geschildert. Daran schließen sich ein Abschnitt über die Chromatographie und ein ausführliches Kapitel über die Sicherheit im chemischen Laboratorium sowie die erste Hilfe bei Unfällen. Bei Besprechung der Reaktionen der Kationen und Anionen wird im Hauptteil des Werkes weitgehend von den Tüpfelreaktionen nach Feigl und, der Tradition des Delfter Institutes entsprechend, von den Mikrokristallreaktionen nach Behrens Gebrauch gemacht. Leider verzichten die Verff. vollständig auf die Wiedergabe von Mikroaufnahmen der Kristallreaktionen, die aber gerade bei diesen Reaktionen ein sehr erwünschtes Anschauungsmaterial sein würden. Die Grundlage der sehr ausführlich geschilderten systematischen Gänge der qualitativen Analyse bildet auf der Kationenseite die klassische Gruppentrennung mit Hilfe von Schwefelwasserstoff. Es werden zwei Ausführungsformen des Analysenganges beschrieben, nämlich die Makro- bzw. Halbmikroausführung, bei der weitgehend Tüpfelreaktionen zur Identifizierung herangezogen werden, und die Mikroausführung mit reichlicher Verwendung von Mikrokristallreaktionen. In den Mikroanalysengang sind auch die minder häufig vorkommenden Elemente eingebaut. Durch eine Schilderung anderer Analysengänge, die ohne Schwefelwasserstoff als Gruppenreagens auskommen, oder die überhaupt auf einen systematischen Trennungsgang verzichten, soll den Studierenden Gelegenheit zu vergleichenden Prüfungen gegeben werden. Die Methoden zum Nachweis von C, N, S, Halogenen, P und As in organischen Verbindungen sind kurz beschrieben. Eine Reihe von Tabellen mit häufig gebrauchten Zahlenangaben und ein ausführliches Literaturverzeichnis beschließen das Werk, das in seiner klaren und einfachen Ausdrucksweise auch von solchen Benutzern mit Vorteil zu Studienzwecken oder als Hilfsbuch im Laboratorium herangezogen werden wird, die der holländischen Sprache nicht ganz mächtig sind.

C. R. N. Strouts, J. H. Gilfillan und H. N. Wilson, *Analytical Chemistry, The Working Tools*. 2 Bände. XXI, IX, 1067 Seiten. Oxford University Press, Geoffrey Cumberlege, London 1955. Preis £ 5.5.0.

Das Werk ist eine Gemeinschaftsarbeit des Ausschusses der analytischen Chemiker der Imperial Chemical Industries Ltd. und soll in erster Linie dazu dienen, einheitliche Geräte und Arbeitsweisen in den verschiedenen Laboratorien der ICI einzuführen, um die Streuungen in den Analysenergebnissen auf ein Mindestmaß zu verringern. Arbeitsvorschriften für die Durchführung bestimmter Analysen werden nicht gebracht, vielmehr handelt es sich, worauf schon der Untertitel des Werkes hinweist, um die Beschreibung der Arbeitsgeräte und der Arbeitstechnik. Ausführliche Literaturhinweise erleichtern das Auffinden der Originalarbeiten. Nach einem kurzen Abschnitt über die Analysengenauigkeit behandeln die folgenden Kapitel die Handhabung der verschiedenen Gerätematerialien (Glas, Porzellan, Platin) sowie die grundlegenden Operationen (Lösen, Schmelzen, Filtrieren usw.), dann folgen ausführlichere Kapitel über die Probenahme, das Wägen, das Eichen und Handhaben von volumetrischen Meßgeräten, die Messungen der Temperatur und des Druckes, der Dichte und des spezifischen Gewichts, des Kristallisations- und Schmelzpunktes, Abschnitte über das Destillieren, über Reagentien und Indicatoren, p_H-Bestimmung, Einstellung von Normallösungen, organische Elementaranalyse, organische Mikroanalyse (117 Seiten), Analyse von Gasen, potentiometrische Titration, Leitfähigkeitsanalyse, Polarographie, Elektroanalyse, Colorimetrische Analyse, UV- und UR-Absorptionsspektrophotometrie (die letzten drei zusammen 232 Seiten), Emissionsspektrographie, Röntgenspektrochemische Analyse, Röntgenbeugung, Chromatographie. Den Abschluß bildet ein ausführlicher Abschnitt über die Anwendung statistischer Methoden in der chemischen Analyse. Das Werk kann als sehr gutes Lehr- und Nachschlagewerk für jeden analytischen Chemiker dienen.

Margot Goehring, *Einleitung in die chemische Analyse* von L. Medicus, *I. Band: Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse.* 27., verbesserte Auflage. VIII, 146 Seiten mit 15 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1955. Preis brosch. 5,— DM.

Der Text der 26. Auflage[1] ist fast unverändert in die neue Auflage übernommen und nur an einigen Stellen ergänzt worden. Das Büchlein bewährt sich nach wie vor im Anfängerpraktikum sehr gut.

L. Meites, *Polarographic Techniques.* Mit einem Vorwort von I. M. Kolthoff. X, 317 Seiten, 44 Abbildungen. Verlag Interscience Publishers, New York, London 1955. Preis 6,00 $.

Die 30jährige Geschichte der Polarographie begann mit den Untersuchungen von Heyrovský in Prag. Erst seit der Ableitung der Ilkovič-Gleichung (1934) setzte etwa um 1937 auf Grund der Arbeiten von Kolthoff, Lingane und anderen die allgemeine Verbreitung der neuen Methode ein. — Das vorliegende Buch enthält Kapitel über die Art und Aussichten polarographischer Messungen, Apparatives, über den polarographischen Grenzstrom, Theorie der Strom-Spannungskurven, Halbstufenpotentiale, Maxima und deren Unterdrückung, die Technik der quantitativen polarographischen Analyse, amperometrische Titrationen, sowie spezielle Methoden. Begrüßenswert sind die Anhangkapitel, die sich mit der Fehlersuche (trouble-shooting) in polarographischen Schaltungen befassen und die Halbstufenpotentiale und Diffusionsströme von anorganischen Stoffen in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie die bei den Elektrodenreaktionen entstehenden Produkte angeben. — Im ganzen wird das gut ausgestattete, von einem bekannten Fachmann verfaßte Buch rasch Eingang in die interessierten Kreise finden.

---

[1] Vgl. diese Z. **139**, 279 (1953).

E. H. Riesenfeld, *Anorganisch-chemisches Praktikum. Qualitative Analyse und anorganische Präparate.* 17. Aufl., neu bearbeitet von H. Remy. XIX, 462 Seiten mit 35 Abbildungen. Rascher Verlag, Zürich 1956. Preis 24,80 Sfr.

Das „Praktikum", das seit seinem ersten Erscheinen im Jahre 1910 Generationen von Chemikern in die chemischen Arbeitsmethoden eingeführt hat, ist von H. Remy neu bearbeitet worden, um es besonders nach der theoretischen Seite hin dem heutigen Stande der Wissenschaft anzupassen. Der bewährte Rahmen des ausgezeichneten Unterrichtsbuches ist auch in der neuen Auflage erhalten geblieben[1].

XIV. Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie. Zürich, 21.—27. VII. 1955. Hauptvorträge und Sektionshauptvorträge (Experientia Supplementum II). 287 Seiten. Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart 1955. Preis geb. 32,— Sfr.

Der vorliegende Band enthält die vollständigen Texte der 5 Hauptvorträge und 9 Sektionshauptvorträge, die in Zürich gehalten worden sind. Es sind dies: V. du Vigneaud, *Oxytocin*; C. Dufraisse, *La photooxydation*; N. A. Nesmeyanov, *Réactivité double et tautomérie*; C. K. Ingold, *Developments in the Theory of Steric Hindrance*; K. Alder, *Neuere Entwicklung der Dien-Synthese*; D. H. R. Barton, *Some Recent Progress in Conformational Analysis*; S. Winstein, *Some Recent Aspects of Carbonium Ion Behavior*; H. Erdtman, *The Chemistry of Heartwood Constituents of Conifers and their Taxonomic Importance*; C. Fromageot, *Étude comparée de quelques protéines lysantes appartenants à la famille des lysozymes*; P. Pratesi, *Natural Compounds as a Starting Point for the Synthesis of Drugs*; R. B. Woodward, *The Total Synthesis of Strychnine*; L. G. S. Brooker, *Some Recent Developments in the Chemistry of Photographic Sensitizing Dyes*; T. R. Seshadri, *Syntheses following Possible Paths of Biogenesis*; K. Ziegler, *Aluminium in der organischen Chemie.* H. Kurtenacker

Ultraviolettabsorption wäßriger, durch Papierfilter filtrierter Lösungen. UV-spektralphotometrische Meßwerte, besonders im kurzwelligen Bereich unterhalb etwa 260 mμ, können nach D. J. Miller[2] erheblich verfälscht werden, wenn man die jeweiligen Lösungen vor der Messung durch Papierfilter filtriert. Solche Filter geben an salzsaure, neutrale oder natronalkalische Lösungen wechselnde Mengen absorbierender Stoffe ab, die in den ersten 25 ml der Filtrate bei 230 mμ beispielsweise Extinktionen von über 1,0 hervorrufen können. Diese hohen Werte sind nicht etwa durch Cellulosefasern verursacht, denn die Lösungen zeigen nach Filtration durch feinporige Frittenfilter unverminderte Extinktionen. Die gleichen Erscheinungen wurden bei chromatographischen Papieren und bei Filterpapieren, die mit Salzsäure und Flußsäure vorbehandelt waren, beobachtet, bei den letzteren in etwas geringerem Umfange. Irgendwelche eindeutigen Zusammenhänge zwischen der Höhe dieser „Störextinktionen" und dem Alter bzw. der Herkunft der Papiere waren nicht festzustellen. H. Specker

Ultrarotspektralanalyse. Auf einige Schwierigkeiten bei der Anwendung der KBr-Preßtechnik nach U. Schied und M. Stimson[3] zur Analyse fester Körper im UR weisen B. Bak und D. Christensen[4] hin. Verschiedene Methoden der Herstellung führen sowohl zu relativen Verschiebungen der Extinktionskoeffizienten als auch zum Verschwinden oder Neuauftreten von Absorptionsbanden. Dies gilt

[1] Besprechungen früherer Auflagen vgl. diese Z. **121**, 367 (1941).

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 892—893 (1956). Food and Drug Administr., Department of Health, Education, and Welfare, Buffalo 3, N. Y. (USA).

[3] Vgl. diese Z. **148**, 47, 112 (1955); **151**, 439 (1956).

[4] Acta chem. scand. (Kopenh.) **10**, 692—694 (1956). Kopenhagen Univ. (Dänemark).

sowohl für Reinsubstanzen als auch für Gemische. Vorsicht ist daher bei der Interpretation der gewonnenen Spektren und bei dem Vergleich mit Lösungsspektren geboten, wenn auch der Wert der Methode unbestritten bleibt. — So wurde die Extinktion einiger Banden von Glykokoll im Gebiet 650—1000 cm^{-1} (IR-Spektrometer Beckman IR 2, NaCl) gemessen (bis zu 2 mg/500 mg KBr). Dabei trat eine Verschiebung der Extinktionen einzelner Banden (700, 894, 912 cm^{-1}) auf, wenn einmal nach der „trocknen" Methode die Probe im Vibrator nach v. Ardenne gemischt oder auf „nassem" Wege die Substanz mit 300 mg KBr aus wäßriger Lösung (1—2 ml) gefriergetrocknet und dann erst mit dem restlichen KBr im Vibrator gemischt wurde (5 min). — Bei der Gefriertrocknung von Glykokoll allein und ausschließlich „trockener" Vermischung mit KBr wurde eine weitere Extinktionsverschiebung beobachtet. Offenbar führt die gleichmäßigere Kornverteilung bei der Gefriertrocknung zu besser reproduzierbaren Extinktionswerten. — Bei der Kontrolle der Erfüllung des Beerschen Gesetzes wurde nur mäßige Übereinstimmung gefunden, bei niedrigen Konzentrationen wurde sogar das Auftreten einer neuen schwachen Bande (934 cm^{-1}) beobachtet. — In Mischungen reiner Komponenten wurde zwar nach der „trockenen" und „nassen" Methode bei Glykokoll/L-Alanin eine normale Überlagerung der beiden Spektren, wenn auch mit niedrigeren Extinktionen festgestellt, in anderen Fällen jedoch — Harnstoff/D-Glucose und Glykokoll/-L-Asparaginsäure — erhebliche Abweichungen der Mischungsspektren von der Additivität der unter gleichen Bedingungen erhaltenen Reinspektren. Zur Deutung der Beobachtungen scheint die Annahme von H. Brockmann und H. Musso[1] geeignet zu sein, die auf die Verschiedenheit der Spektren optischer Isomerer und der Racemate und auf die mögliche Bildung der Racemate aus Isomerengemischen während der Präparation der KBr-Platten hinwiesen.

R. H. Pierson, A. N. Fletcher und E. St. Clair Gantz[2] haben die UR-Absorptionsspektren von 66 verschiedenen Gasen und Dämpfen im Bereich von 2—15 μ bei verschiedenen Drucken gemessen, die Lage der Schlüsselbanden bestimmt und die mit den einzelnen Banden zu erfassenden Konzentrationsbereiche (Vol-%) — bei Gasen unter Berücksichtigung der Druckverbreiterung — bei einem Gesamtdruck von 705 $\pm$ 5 mm ermittelt. Diese Daten sind in einer übersichtlichen Tabelle zusammengestellt. Den bei den einzelnen Banden angegebenen Werten für die Nachweisgrenzen wurde zugrunde gelegt, daß die Höhe des Signals den Rauschpegel um ein Mehrfaches übersteigen und — je nach der Bandbreite — 2 bis 6% in der Durchlässigkeitsskala betragen muß. Die Spektren der einzelnen Substanzen sind mit Angabe des Druckes und der spektralen Auflösung abgebildet. Die Substanzen wurden in möglichst reiner Form zur Messung benutzt. Alle Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-UR-Spektrometer, Modell 21, mit NaCl-Optik gemessen. In der Regel wurden 10 cm-Küvetten mit Natriumchloridfenstern verwendet. Als inerte Füllgase wurden in einzelnen, besonders bezeichneten Fällen Stickstoff oder Helium benutzt. Im einzelnen wurden die nachstehenden Substanzen untersucht, die sämtlich als Verbrennungsprodukte bzw. -rückstände von Raketentreibstoffen auftreten: *Aceton, Acetylen, Acrolein, Allen, Ameisensäure, Ammoniak, Äthan, Äthanol, Äthylchlorid, Äthyläther, Äthylmercaptan, Äthylnitrat, Äthylen, Äthylenoxyd, Azomethan, Benzol, Bromwasserstoff, 1,3-Butadien, n-Butan, Chlorwasserstoff, Cyan, Cyanwasserstoff, Cyclopropan, Diazomethan, 1,1-Dichloräthan, 1,2-Dichloräthan, Dimethylamin, Dimethyläther, 1,1-Dimethylhydrazin, 1,2-Dimethylhydrazin, Essigsäure, Formaldehyd, Hydrazin,*

[1] Chem. Ber. **89**, 241 (1956).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1218—1239 (1956). U.S. Naval Ordnance Test Station, China Lake, Calif. (USA).

Isobutan, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Methan, Methanol, Methylazid, Methylchlorid, Methylmercaptan, Methylendimethylhydrazin, Monoäthylamin, Monomethylamin, Monomethylhydrazin, Nitroäthan, Nitromethan, 1-Nitropropan, 2-Nitropropan, Nitrosylchlorid, Phosgen, Propan, Propen, Propin, Salpetersäure, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Stickoxyd, Stickstoffdioxyd, Stickstoffpentoxyd, Distickstoffmonoxyd, Tetramethylhydrazin, Tetramethyltetrazin, Trimethylamin, Trimethylhydrazin und Vinylchlorid. — Die Arbeit enthält ein Anwendungsbeispiel.

Quantitative UR-Absorptionsspektroskopie an wäßrigen Lösungen. Zu UR-spektroskopischen Bestimmungen ist Wasser als Lösungsmittel immer dann mit Vorteil anzuwenden, wenn die zu bestimmenden Substanzen in den üblicherweise benutzten organischen Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff unlöslich sind oder sich nur mit großem Arbeitsaufwand in definierter Form herstellen lassen. Als Küvettenmaterial eignen sich Platten aus Bariumfluorid, die sich nach W. J. Potts jr. und N. Wright[1] in der üblichen Weise mit Hilfe von Abstandsringen usw. zu Küvetten zusammenfügen lassen und von wäßrigen Lösungen praktisch nicht angegriffen werden. Diese Küvetten können in Doppelstrahlinstrumenten zu UR-Absorptionsmessungen im Bereich der größten Durchlässigkeit des Wassers — 6,5 bis 10 μ — verwendet werden, wobei der Vergleichstrahl durch ein Gitter geschwächt wird. Die Spaltöffnungen müssen dabei um den Faktor $\sqrt{1/T}$ vergrößert werden (T = prozentuale Durchlässigkeit des Wassers im Bereich 6,5—10 μ), damit genügend Energie auf den Empfänger gelangt. Die Verff. haben mit einer solchen Anordnung die Spektren 10%iger wäßriger Lösungen von *Natrium-2-chlorpropionat, Natrium-2,2-dichlorpropionat* und *Natrium-2,2,3-trichlorpropionat* aufgenommen. Diese Substanzen können mit guter Genauigkeit (2% Fehler beim Hauptbestandteil) nebeneinander bestimmt werden. Ferner läßt sich *Diäthylenglykol* (8,8 μ) *neben Äthylenglykol* in wäßrigen Lösungen bestimmen. Auch die *Spektren von wäßrig gelöstem Äthanol, Aceton, Dioxan* und *Phenol* lassen sich leicht auswerten, was für die Untersuchung von Verteilungsreaktionen von Interesse ist. Als weitere Anwendungen sind die *Analyse wäßriger Lösungen von Aminosäuren* (Beispiel: *D-Valin*) und physiologischer Flüssigkeiten (Beispiel: *Blutserum*) zu nennen. Die Spektren der genannten Substanzen sind im Original abgebildet.

Die Anforderungen, die an ein Betriebskontrollinstrument vom Typ der nichtdispersiven *UR-Absorptionsschreiber* bezüglich Stabilität gestellt werden müssen, gehen oft über die Anforderungen eines Laborinstrumentes hinaus, insbesondere bei Messungen an Gasen und Dämpfen niedriger Konzentration. A. W. Worting, R. F. Wall und T. L. Zinn[2] fanden die Ursache für unbefriedigendes Arbeiten im Bolometerkreis und im Bolometer selbst. Sie ersetzten das halbseitig wirkende Bolometer eines UR-Analysers (Baird BJI) durch ein selbstgefertigtes, aus einem auf eine Gold- oder Aluminiumfolie isoliert aufgewickelten und geschwärzten Nickeldraht bestehendes Bolometer, dessen beide Hälften auf besser als 0,4 $^0/_{00}$ im Widerstand abgeglichen wurden. Der exakte Abgleich der Wärmeverluste (Leitung, Strahlung, Konvektion) beider Bolometerhälften, die in erster Näherung der Temperaturdifferenz zwischen Element und Umgebung proportional sind, erfolgt durch Justierschrauben hinter den Empfängern, die bei Annäherung an den Empfänger den Wärmeverlust infolge der Leitfähigkeit der Luft verändern. Eine weitere Verbesserung der Nullstabilität und des Signal-Rausch-Verhältnisses wurde durch gute Abschirmung der Brückenzuleitungen (selbstabgleichende 60 Hz-Wechselstrom-

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1255—1261 (1956). Dow Chemical Co., Midland, Mich.

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1396—1399 (1956). Monsanto Chemical Co., Texas City, Tex. (USA).

brücke) und durch Verwendung eines geschirmten Isoliertransformators im Meßkreis der Brücke erreicht, so daß insgesamt eine Verbesserung des Signalverhältnisses um den Faktor 10 erzielt werden konnte. H. SPECKER

Säulenchromatographie. *Einen verbesserten photoelektrischen Fraktionensammler für die Chromatographie* beschreiben N. GRUBHOFER und W. LWOWSKI[1] nach kritischer Besprechung der bisher verwendeten Apparate. Der neue Fraktionensammler ist aus dem Apparat von W. H. STEIN und S. MOORE[2] entwickelt. Diesem gegenüber sind aber die photoelektrische Anlage und der Verstärker stark vereinfacht, die Flüssigkeit berührt nach dem Austritt aus der Säule keinen Teil des Gerätes, Zähler mit Untersetzer weisen eine einfache zuverlässige Konstruktion auf. Es ist eine Umschaltung von Tropfenzählung auf Zeitdosierung vorgesehen. Der Aufbau des Fraktionensammlers wird an Hand von Abbildungen eingehend erläutert.
A. KURTENACKER

K. A. PIEZ[3] führt allgemeine Betrachtungen und Berechnungen *optimaler Bedingungen bei der p_H-Gradient-Elution chromatographischer Säulen* durch. Es handelt sich um die Anwendung von Apparaturen, bei denen über der Säule ein mit einer entsprechenden Lösung gefüllter Mischbehälter angeordnet ist, der wiederum mit einem Reservebehälter — gefüllt mit einer anderen Lösung — in Verbindung steht. Betrachtet man bei einer solchen Apparatur, bei der zugleich die beiden Fließgeschwindigkeiten — in und aus dem Mischungsbehälter — nach Wunsch variiert werden können, die Volumenbeziehungen, so ergibt sich

$$dv' = -\frac{v'}{v}\,dV, \tag{1}$$

worin v das Gesamtvolumen im Mischbehälter, v' das Volumen der Originallösung, die im Mischbehälter zurückbleibt, und V das ausfließende Volumen bedeuten. Sind die beiden Fließgeschwindigkeiten nicht gleich, ist aber ihr Verhältnis konstant, so folgt für v

$$v = v_0 + \frac{f_1 - f_2}{f_2}\,V, \tag{2}$$

wobei f_1 und f_2 die beiden Fließgeschwindigkeiten und v das ursprüngliche Volumen der Lösung im Mischbehälter angeben. Wenn der Quotient $\frac{f_1 - f_2}{f_2}$ gleich a gesetzt, Gl. (2) in Gl. (1) eingeführt und v' zwischen den Grenzen v_0 und v' bzw. V zwischen 0 und V integriert wird, so ergibt sich

$$v' = v_0\left(1 + a\frac{v}{v_0}\right)^{-\frac{1}{a}}. \tag{3}$$

Die letzte Gleichung ist identisch mit einer von T. K. LAKSHMANAN und S. LIEBERMAN[4] abgeleiteten, gibt aber Volumenänderungen und nicht Konzentrationsänderungen an. — Experimentell gibt es drei Möglichkeiten, mit denen nun eine p_H-Wert-Änderung während der Elution erzielt werden kann: I. Zugabe eines Puffers zu einem anderen, II. Zugabe des Salzes einer schwachen Säure (oder einer schwachen Säure selbst) zu einem Puffer und III. Zugabe einer starken Base (oder auch Säure) zu einem Puffer. Für diese Fälle leitet Verf. für den entsprechenden p_H-Gradienten allgemeingültige Gleichungen ab und stellt in sechs Diagrammen den p_H-Gradienten als Funktion des Quotienten V/v_0 dar. D. JENTZSCH

---

[1] Chemie-Ing.-Techn. **28**, 579—584 (1956). Inst. f. Virusforsch. Heidelberg.
[2] J. biol. Chemistry **176**, 337 (1948).
[3] Analyt. Chemistry **28**, 1451—1454 (1956). National Inst. of Dental Res., National Inst. of Health, Bethesda 14, Md. (USA).
[4] Arch. Biochem. Biophysics **45**, 235 (1953).

Qualitative gaschromatographische Analyse unter Verwendung von zwei Säulen verschiedener Charakteristiken. Zur Analyse komplexer Mischungen, die Bestandteile verschiedener Molekulartypen enthalten, reicht die einfache Gas-flüssig-Chromatographie mit einer Säule nach JAMES und MARTIN oft nicht aus. A. T. JAMES[1] sowie A. T. JAMES und A. J. P. MARTIN[2] haben bereits Verfahren beschrieben, um durch Vergleich der Elutionszeiten aus zwei Säulen mit verschiedenem Wasserstoffbindungsvermögen oder verschiedenen Affinitäten für unterschiedliche Kohlenwasserstofftypen Gemische von primären, sekundären und tertiären Aminen, von aliphatischen, aromatischen, olefinischen, naphthenischen Kohlenwasserstoffen, von Alkoholen und Ketonen usw. zu analysieren. J. S. LEWIS, H. W. PATTON und W. I. KAYE[3] berichten über eine Weiterentwicklung dieses Verfahrens. Die Versuche beziehen sich auf Alkane, Cycloalkane, Ester, Aldehyde, Ketone und Alkohole (C-Zahl stets ≤ 7). In einem Diagramm, auf dessen Ordinate die Retensionszeit der Substanz in der Säule 1, auf dessen Abszisse die Retensionszeit der gleichen Substanz in der Säule 2 aufgetragen ist, kommt jeder Komponente ein Punkt zu. Bei linearen Maßstäben ergeben sich für die Glieder homologer Reihen schwach geneigte Kurven, die gegen Null konvergieren. Verwendet man jedoch logarithmische Maßstäbe, so verschwinden die Krümmungen und man erhält für jede homologe Reihe gerade Linien. Die geraden Linien verschiedener homologer Reihen laufen parallel und erlauben — was sich auch aus der linearen Beziehung zwischen dem Logarithmus der Retensionszeit (bzw. des Retensionsvolumens) und der C-Zahl je Molekül ergibt — eine einfache Inter- oder Extrapolation. Diese Art der Darstellung von gaschromatographischen Ergebnissen gleicht einem zweidimensionalen Papierchromatogramm. — In vorliegender Arbeit wurde als Säulenfüllung Kieselgur verwendet, das mit Trikresylphosphat bzw. mit einem Hochvakuumpumpenöl (Cenco Hyvac oil, Central Scientific Co.) getränkt war. Die Säulen hatten einen Durchmesser von 0,5 cm, eine Länge von 115 cm; die Arbeitstemperatur betrug 25° ± 2° C. — Die Methode wurde auch zur Identifizierung synthetischer Mischungen erfolgreich angewendet, wobei die einzelnen Fraktionen, die aus der einen Säule austraten, einzeln nacheinander durch die zweite geschickt wurden. — Um eine bestimmte Klasse von Verbindungen vollständig aus einem Gemisch zu entfernen, kann man davon Gebrauch machen, daß eine kurze Säule (0,5 cm Durchmesser, 10 cm Länge) aus Celite 545, das mit 95%iger Schwefelsäure imprägniert ist, alle Aldehyde, Ester, Ketone und Alkohole zurückhält, während gesättigte Kohlenwasserstoffe durchströmen. Eine Säule, deren Füllung aus mit Natronlauge getränktem Asbest (Ascarit) besteht, bindet nur Aldehyde. D. JENTZSCH

Trennung von Gasen durch Gasadsorptionschromatographie. S. A. GREENE, M. L. MOBERG und E. M. WILSON[4] beschreiben die Trennung von Gasgemischen (Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxyd, Methan, Kohlendioxyd, Acetylen und Äthylen bzw. Methan, Äthan, Äthylen, Propan, Propylen, Acetylen, Iso- und n-Butan, Isobutylen, 1-Buten, trans-2-Buten und cis-2-Buten) mit Hilfe der Gasadsorptionschromatographie, wobei sie während der Elution die Temperatur der Trennsäule kontinuierlich steigen lassen. Diese Arbeitsweise wird dadurch möglich, daß der Gasdruck im Säulenteil einerseits und im Bezugsteil der Leitung andererseits getrennt geregelt wird. Die Druckregelung wird unmittelbar nach Verzweigung des Trägergases (Helium) vorgenommen, die Druckkontrolle geschieht

[1] Biochemic. J. **52**, 242 (1952); Research (London) **8**, 8 (1955).

[2] Analyst **77**, 915 (1952); Brit. Med. Bull. **10**, 170 (1954); vgl. diese Z. **142**, 451 (1954).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1370—1373 (1956). Eastman Co., Kingsport, Tenn. (USA).

[4] Analyt. Chemistry **28**, 1369—1370 (1956). Aerojet-General Corp., Azusa, Calif.

mit Hilfe von zwei Manometern hinter den Wärmeleitfähigkeits-Zellen (Prinzipskizze). Die Temperatur der Säule bei der Trennung des zuerst genannten Gemisches beträgt am Ende des Versuches 170° C, als Füllmaterial wird Aktivkohle verwendet (Säulenlänge etwa 270 cm). Im zweiten Fall wird nur bis 150° C geheizt und die Trennung an aktiviertem Aluminiumoxyd (Säulenlänge etwa 600 cm) erreicht. Die Probengröße liegt zwischen 0,3 und 10 ml, die Geschwindigkeit des Trägergases ist 100 ml/min. Für die Reproduzierbarkeit der Spitzenlage wird bei einer Papiergeschwindigkeit von 2,54 cm/min $\pm$ 1,27 cm angegeben, während die Genauigkeit bei der quantitativen Analyse eines Gemisches von 4 Bestandteilen (C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, C_3H_6) etwa $\pm$ 2% betragen soll. Verff. weisen jedoch darauf hin, daß die Stärke der Heizung kritisch für den Trenneffekt der einzelnen Komponenten ist und auch Einfluß auf die Symmetrie der Banden hat. D. Jentzsch

Papierchromatographie. W. Matthias[1] hat für papierchromatographische Untersuchungen in Anlehnung an die früher beschriebene Streifenmethode[2] das „*Keilstreifen-Verfahren*" entwickelt, das vor allem für orientierende Vorversuche

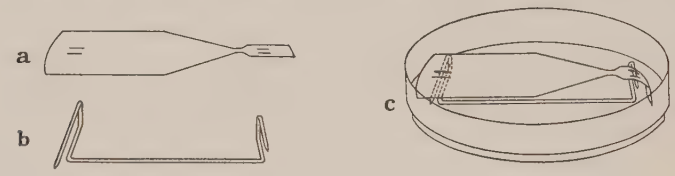


Abb. 1. Technik der Keilstreifenmethode nach Matthias. *a* Papier, *b* Gestell, *c* Kammer

bzw. zur systematischen Erprobung von Lösungsmittelgemischen bestimmt ist. Hierzu werden 4—5 cm breite und 15 cm lange Streifen (Schl. & Sch. 2043b) nach Abb. 1*a* zugeschnitten und entsprechend Abb. 1*c* auf dem Halter in Abb. 1*b* in die Petri-Schale eingesetzt, an deren Boden sich ein Papierblatt befindet, das mit 20—30 ml Lösungsmittel bedeckt ist. Zur Entwicklung des Chromatogramms wird die verschlossene Petri-Schale so schief gestellt, daß die schmale Streifenzunge 0,5 cm tief eintaucht. Je nach Laufmittel ist die Entwicklung in 3—5 Std beendet. Vorteile dieser Methode sind die gegenüber der Rundfilterchromatographie bessere Ausnutzung des Papiers und eine verbesserte Auftrennung. — Bei serienmäßigen quantitativen Bestimmungen wird entsprechend der früher angegebenen Technik verfahren[2]. K. Cruse

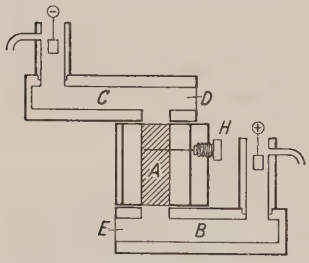


Abb. 2. Agar-Elektrophoresekammer nach Bockemüller u. Oerter

Elektrophorese. W. Bockemüller und A. Oerter[3] haben zur Verhinderung eines zu schnellen Ausgleichs von Dichteunterschieden bei der *Zonenelektrophorese* den Kammerraum durch Agar-Gel stabilisiert und eine entsprechende Kammer angegeben, die in Abb. 2 abgebildet ist. Beim Gießen des Gels *A* (70 × 25 × 13 mm) wird eine Metallzunge (9 × 0,75 mm) mit eingegossen (*H*),

[1] Naturwissenschaften **43**, 351—352 (1956). Inst. f. Pflanzenzüchtung d. Deutsch. Akad. d. Landwirtschaftswiss. Quedlinburg.

[2] Matthias, W.: Naturwissenschaften **41**, 17 (1954); Züchter **24**, 313 (1954); vgl. diese Z. **143**, 287 (1954); **150**, 209 (1956).

[3] Naturwissenschaften **43**, 398 (1956). Chemotherap. Forsch.-Inst. Frankfurt/M.

die nach dem Erhärten des gepufferten Gels und nach Herausziehen einen definierten Spalt zur Substanzaufnahme freigibt. *A* wird beiderseits von durch *D* und *E* einströmende Pufferlösung benetzt, die die Verbindung zur Kathode *C* und zur Anode *B* herstellt. Die Kammer ist mit einem 50 mm hohen Bildfenster versehen. Die Bestimmung der Konzentrationsgradienten wird nach der Methode von PHILPOT-SVENSSON vorgenommen. Ein Testversuch an Humanserum ist beschrieben. Ausführlichere Angaben sollen folgen.

Über eingehende *Untersuchungen zur densitometrischen Analyse von Papierelektropherogrammen*, insbesondere bei der *Serumanalyse*, haben G. KLATSKIN, O. M. REINMUTH und W. BARNES[1] berichtet. Nach der Methode von DURRUM[2] gewonnene Pherogramme werden in verschiedenen Densitometern ausgewertet und mit entsprechenden Analysen mit dem TISELIUS-Verfahren und an mit Proteinproben getränkten Papierstreifen verglichen. Das Beersche Gesetz ist nur bei geringen Konzentrationen erfüllt, obwohl an den anschließend eluierten Proben spektralphotometrisch der Konzentration proportionale Werte auch bei höheren Gehalten festgestellt werden. An Versuchen mit einem neuen Densitometer „Analytrol" wird gezeigt, daß bei Verwendung von monochromatischem Licht und mechanisch-elektrischer Korrekturen die Abweichung vom Beerschen Gesetz weitgehend eliminiert werden kann, auch wenn erneut festgestellt wird, daß Inhomogenitäten des Papiers und der Farbstoffaufnahme, Randeffekte und inhomogene Aufgabe der Proben als untergeordnete Effekte bestehen bleiben und dadurch nicht behoben werden. K. CRUSE

Konduktometrische Titrationen organischer Basen mit Bortribromid in aprotischen Lösungsmitteln. M. C. HENRY, J. F. HAZEL und W. M. MCNABB[3] berichten über die konduktometrische Titration organischer Basen mit Bortribromid in Nitrobenzol(I), Thiophosphoryl(II) und Thionylchlorid(III) als Lösungsmittel. Bei *Titration von Pyridin* und *Chinolin* in I, *Chinolin* und *Isochinolin* in II, *Isochinolin*, *α-Picolin*, *Pyridin* oder *2-Methyl-5-äthylpyridin* in III werden ausgeprägte Knickpunkte in der Leitfähigkeitsänderung beobachtet, die alle für die Bildung von 1 : 1 Verbindungen sprechen. Genauigkeitsangaben fehlen. K. CRUSE

Hochfrequenztitrationen. M. OOSTING[4] hat ein neues Hochfrequenz-Titrimeter beschrieben, das in Anlehnung an die Angaben von K. ANDERSON, E. S. BETTIS und D. REVINSON[5] gebaut ist und bei 70 MHz arbeitet. Schaltung des Gerätes und Konstruktion der verwendeten Kapazitätszelle nach W. J. BLAEDEL und H. V. MALMSTADT[6] sind genau angegeben. Im Rahmen einer allgemeinen Besprechung der Vor- und Nachteile der Titration „mit Hochfrequenzindikation" werden u. a. auch Testversuche mit diesem Gerät (Sulfatbestimmung in wäßriger und alkoholischer Lösung mit Bariumacetat sowie Bleianalyse mit Ammoniummolybdat) allerdings ohne Angabe von Genauigkeiten beschrieben[7].

---

[1] J. Lab. clin. Med. **48**, 476—490 (1956). Yale Univ., New Haven, Conn. (USA).

[2] JENCKS, W. P., M. R. JETTON and E. L. DURRUM: Biochemic. J. **60**, 205 (1955). — WILLIAMS, F. G., E. G. PICKLES and E. L. DURRUM: Science **121**, 829 (1955).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 187—191 (1956). Res. a. Development Command Natick, Mass., und Univ. Philadelphia, Pa. (USA).

[4] Chem. Weekbl. **1956**, 665—670 [Holländisch]. T.N.O., Rijswijk (Holland).

[5] Analyt. Chemistry **22**, 743 (1950); vgl. diese Z. **132**, 289 (1951).

[6] Analyt. Chemistry **22**, 734 (1950); vgl. diese Z. **132**, 288 (1951).

[7] *Anmerkung:* Die vertretene Auffassung über den „Mechanismus der Hochfrequenzindikation" kann der Ref. nicht teilen.

R. Hara und Ph. W. West[1] teilen neue *Beispiele zur Hochfrequenztitration* mit dem Oscillometer V mit. Danach können auch *Imine, Oxime* und *andere chelatisierende Gruppen* vorteilhaft nach diesem Verfahren titriert werden. Folgende Titrationen sind angegeben: *Malonsäure, Phthalsäure, Weinsäure* und *Pikrinsäure* mit NaOH in Wasser, *Weinsäure* oder *Milchsäure* in Pyridin (als besonders geeignetem Lösungsmittel) mit alkoholischer Kalilauge und ihre Einstellung mit Benzoesäure, ferner die *Einstellung von Überchlorsäure* in Eisessig mit Kaliumhydrogenphthalat; die *Titration von Phenylhydrazin, Brucin, Phenanthrolin, Äthylendiamin* in Eisessig mit Überchlorsäure, von *Dipikrylamin* mit alkoholischer Kalilauge in Pyridin und von *Benzoinoxim* oder *Salicylaldoxim* in Gegenwart von Kupfersalz und von *Nitroso-R-Salz* in Gegenwart von Kobaltsalz in wäßriger Lösung mit Natronlauge. Überall werden bei unterschiedlichen, aber der Messung angepaßten Konzentrationen gut auswertbare Endpunkte als Knickpunkte der Titrationskurvenäste erhalten. — Die Eignung der Methode zur Bestimmung organischer Verbindungen und funktioneller Gruppen wird hervorgehoben. K. Cruse

Als Puffergemische für p_H-Werte zwischen 7 und 13 empfehlen R. G. Bates und V. E. Bower[2] folgende Systeme:

p_H-Bereich	System
7,0— 9,0	Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan-Salzsäure,
8,0— 9,1	Borax-Salzsäure,
9,2—10,8	Borax-Natronlauge,
9,6—11,0	Natriumhydrogencarbonat-Natronlauge,
10,9—12,0	Dinatriumhydrogenphosphat-Natronlauge,
12,0—13,0	Kaliumchlorid-Natronlauge.

Für jedes von diesen Systemen werden Mischungsreihen in Abstufungen von 0,1 p_H-Einheiten angegeben. Außerdem sind in den Tabellen die Temperaturkoeffizienten, der Einfluß der Verdünnung usw. verzeichnet. Die p_H-Kontrolle erfolgte durch Messungen der Konzentrationsketten Pt, H_2 (Gas, 1 Atm)/zu prüfende Lösung (p_{Hx})/gesätt. KCl-Lösung/Standard-p_H-Lösung/H_2 (Gas, 1 Atm), Pt. Die gemessenen p_H-Werte stimmen gut mit den aus dem Massenwirkungsgesetz berechneten Zahlen überein. Mit den Puffergemischen ist schätzungsweise eine Meßgenauigkeit von $\pm$ 0,02 p_H-Einheiten zu erreichen. H. Kurtenacker

Über den heutigen Stand der p_H-Kontrolle und p_H-Regulierung gibt L. I. Belenkij[3] eine Übersicht mit 43 Literaturzitaten und 14 Abbildungen. Nach kurzen Hinweisen auf die Theorie der p_H-Messung werden ausführlich die Elektroden (Glaselektroden), die stromliefernden Zellen und die Meßapparaturen (p_H-Meter) behandelt. Es wird gefolgert, daß die Meßapparatur auf der Höhe ist, die Elektrodensysteme — namentlich die Glaselektroden — jedoch noch mancher Verbesserung bedürfen. Eine Standardisierung der gesamten Apparatur sowie eine Zusammenfassung aller Erfahrungen auf dem Gebiet der Kontrolle und Regulierung des p_H-Wertes in verschiedenen Industriezweigen wäre erwünscht. A. v. Wilpert

Automatische photometrische Titrationen. T. L. Marple und D. N. Hume[4] beschreiben eine einfache elektronische Anordnung zur logarithmischen Umformung photoelektrisch gemessener Durchlässigkeitswerte, die in Verbindung mit einem

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 193—200 (1956). State Univ. Baton Rouge, Louisiana (USA).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1322—1324 (1956). Nat. Bur. Standards, Washington.

[3] Zavodskaja Laborat. **22**, 767—778 (1956) [Russisch]. Zentrales forschungswiss. Inst. für Baumwoll-Industrie.

[4] Analyt. Chemistry **28**, 1116 -1119 (1956). Inst. Technol. Cambridge, Mass.

Registrierinstrument, einem Einzelstrahlspektralphotometer (z. B. Beckman, Modell B und DU) und einer Einrichtung zur gleichmäßigen, kontinuierlichen Reagenszufuhr für routinemäßige, automatische photometrische Titrationen geeignet ist. Das Kernstück der Anordnung ist eine Vakuumröhre 6 SK 7 — GT, die im oberen Teil ihrer Kennlinie betrieben wird und welcher die vom Spektralphotometer gelieferte Photospannung als Gittervorspannung (U_g) dient. Bei der Anodenspannung $U_A > 60$ V gilt dann für den Anodenstrom J_A annähernd die Beziehung

$$J_A = k' \cdot \log \frac{1}{U_g + Z}.$$

Unter geeigneten Arbeitsbedingungen wird die Konstante Z sehr klein, so daß J_A als Funktion von U_g den Verlauf der Extinktion E darstellt:

$$E = \log \frac{100}{D} \; (D = \text{prozentuale Durchlässigkeit}).$$

Im Anodenkreis liegt das Registrierinstrument, welches die bei photometrischen Titrationen auftretenden Durchlässigkeitsänderungen in Form der Extinktionswerte aufzeichnet. Geeignete Schaltmittel, deren Anordnung und Abmessungen dem Original zu entnehmen sind, machen den Extinktionsbereich von 0—2,3 zugänglich. Die Reagenslösungen werden synchron mit dem Papiervorschub des Schreibers aus einer Injektionsspritze zugeführt, deren Kolben von einer spiralförmigen Scheibe gleichmäßig vorangeschoben wird. Einzelheiten der Eichung und Justierung usw. ersehe man aus dem Original. Die Einrichtung wurde bei jodometrischen und acidimetrischen Titrationen erprobt. Sie liefert eine relative Standardabweichung von etwa 1%. H. Specker

Neue Fluorescenzindicatoren für Neutralisationstitrationen beschreiben A. Okáč und J. Horák[1]. Die Indicatoren sind *5,7-Dihydroxy-4-methylcumarin* (I), *1-Hydroxyxanthon* (II) und *6-Hydroxy-9-phenylfluoron* (III). Die Verbindungen sind leicht herzustellen[2] und zu reinigen. Sie zeigen in engen p_H-Intervallen (eine p_H-Einheit) scharfe Änderungen der Fluorescenz. Diese p_H-Bereiche und die Änderungen der Fluorescenzfarben (in Klammer) sind für I p_H 5,4—6,2 (ohne Fluoresc. → hellblau), für II p_H 5,6—6,4 (schwach grünlich → hellblau), für III 6,4—7,3 (gelbgrün → dunkelgrün). Die p_H-Bereiche ändern sich auch bei Temperaturerhöhung auf 60° C wenig oder gar nicht; die Indicatoren sind also auch für Titrationen in heißen Lösungen brauchbar. Alle drei Indicatoren eignen sich für die Titration starker und mittelstarker Säuren (bis etwa $p_K = 4{,}8$) mit 0,1 n Alkalilauge und für die Titration starker und mittelstarker Basen (bis etwa $p_K = 4{,}8$, Ammoniak) mit 0,1 n Salzsäure. Bei Essigsäure (p_K 4,8) ist das Titrationsende mit I oder II weniger scharf zu erkennen als mit III. — *Ausführung.* 10 ml der zu titrierenden Säure oder Lauge versetzt man mit 1 Tr. 0,01 m alkoholischer Indicatorlösung und titriert im UV-Licht (Analysenquarzlampe) bis zur deutlichen Änderung der Fluorescenz. Für intensiv gefärbte Lösungen verwendet man 2 Tr. Indicatorlösung. Die relativen Analysenfehler betragen in farblosen Lösungen 0,4 bis 1% wie bei den klassischen Titrationsmethoden; in gefärbten Lösungen sind die Fehlergrenzen 0,4—2%. A. Kurtenacker

Die Endpunktserkennung von jodometrischen Titrationen ist einer Notiz von J. H. Bradbury[3] zufolge nach der Dead stop-Methode oder der potentiometrischen Titration bei konstantem Strom genauer als die Endpunktserkennung mit Stärke-

[1] Chem. Listy **50**, 1232—1235 (1956) [Tschechisch]. Univ. Brno (Brünn) (ČSR).

[2] Pechmann, H., u. J. B. Cohen: Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 2189 (1884). — Michael, A.: J. Amer. chem. Soc. **5**, 91 (1883). — Doebner, O.: Liebigs Ann. Chem. **217**, 234 (1883).

[3] Chem. and Ind. **1956**, 922. C. S. I. R. O., Geelong, Victoria (Australien).

lösung. Verf. wendet sich gegen eine von B. D. SULLY[1] aufgestellte Behauptung. Die Steigerung der Genauigkeit der Endpunktserkennung mittels elektrochemischer Indizierung gegenüber Stärkelösung ist etwa 6fach. — Entgegnung siehe B. D. SULLY[2] K. BRODERSEN

Über die Anwendbarkeit von Uran(IV)-lösung als Maßflüssigkeit in der reduktometrischen Maßanalyse haben I. M. ISSA und I. M. EL SHERIF[3] in Erweiterung der Untersuchungen von R. BELCHER, D. GIBBONS und T. S. WEST[4] neue Versuche angestellt. Die U^{IV}-Lösung wird hergestellt durch elektrolytische Reduktion einer Lösung von ~ 18 g UO_2SO_4/l, die außerdem 0,18 n an Schwefelsäure oder 1 n an Salzsäure ist, oder auch durch Reduktion im JONES-Reduktor unter Verwendung von granuliertem Zink. Das im letzten Falle in kleinen Mengen entstehende U^{III} wird anschließend zu U^{IV} oxydiert, indem man 5 min Luft durch die Lösung leitet. Die schwefelsauren U^{IV}-Lösungen werden gegen Permanganat, die salzsauren Lösungen gegen Dichromat eingestellt, der Endpunkt wird potentiometrisch ermittelt. Die Stabilität der Lösungen gegen Sauerstoff nimmt bei steigender Säurekonzentration zu, doch beginnt in 10 n Schwefelsäure nach 5 Tagen U^{IV}-sulfat auszukristallisieren. Am Licht erfolgt die Titerabnahme infolge Oxydation durch den Luftsauerstoff rascher als im Dunkeln. KCl und HCl erhöhen die Stabilität des Reagenses, Zn^{++}- und Co^{++}-salze und auch $KClO_4$ fördern seine Oxydation. Das Redoxpotential des Systems U^{6+}/U^{4+} (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode) beträgt in 0,1 n Salz- oder Schwefelsäure 0,3 V, in 1—7 n Salzsäure erhöht es sich auf 0,53 V und bleibt konstant, in 9 n Salzsäure steigt es auf 0,9 V. In Gegenwart von 1—9 n H_2SO_4 nimmt es den Wert von 0,61 V an und bleibt konstant, bei höheren Konzentrationen an H_2SO_4 steigt es auf ~ 1 V. Die Geschwindigkeit, mit der U^{IV}-Ion Oxydationsmittel wie Fe^{III}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, Ce^{IV} und V^{V} reduziert, hängt ab von der Temperatur der Lösung und vom Säuregrad; bei steigender H^+-Konzentration nimmt die Geschwindigkeit ab. Die Titration von *Eisen(III)* ist möglich, wenn die Säurekonzentration ~ 0,1 n ist. Die Bestimmung von *Hexacyanoferrat(III)* gelingt bei verschiedenen Säurekonzentrationen (0,1 bis 6 n), wenn die Temperatur 25° C beträgt, ein Zusatz von wenigen Tropfen 0,1 n Fe^{+++}-Salzlösung wirkt beschleunigend. *Cer(IV)* läßt sich in Lösungen, die maximal 6—7 n an HCl oder H_2SO_4 sind, bei Zimmertemperatur titrieren. Bei 60° C treten Fehler auf, wenn die Konzentration an Salzsäure 1 n und höher ist. Die Titration verläuft am besten in der Kälte in Gegenwart von Fe^{+++} als Katalysator. Cu^{II} läßt sich nicht titrieren. *Gemische von Fe^{III} und Ce^{IV}, Fe^{III} und V^{V} sowie Gemische aller 3 Ionen* lassen sich mit befriedigender Genauigkeit bei Zimmertemperatur titrieren, da getrennte, gut erkennbare Potentialsprünge auftreten.

In einer weiteren Mitteilung berichten I. M. ISSA und I. M. EL SHERIF[5] über die *potentiometrische Titration von Dichromat, Permanganat, Bromat und Tellurat*, einzeln oder in Gemischen, mit Uran(IV)-salzlösung. Die Titration von Dichromat verläuft befriedigend und rasch in Lösungen, die 2,5—5 n an HCl oder 3,6 n an H_2SO_4 sind. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird in stärker sauren Lösungen geringer, wird aber durch katalytische Wirkung von Fe^{III} erhöht. In schwächer sauren oder neutralen Lösungen nimmt das Redoxpotential am Anfang der Titration noch zu, um dann am Äquivalenzpunkt sprunghaft abzunehmen. Bei Mischungen von Ce^{IV} mit Dichromat und V^{V} mit Dichromat wird nur die Summe beider Ionen erfaßt. Fe^{III}

[1] Chem. and Ind. **1955**, 1146.
[2] Chem. and Ind. **1956**, 1386. A. Boake, Roberts & Co., Ltd., London.
[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 466—473 (1956). Cairo Univ., Giza (Ägypten).
[4] Analyt. Chemistry **26**, 1025 (1954); vgl. diese Z. **145**, 293 (1955).
[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 474—481 (1956).

und Dichromat dagegen lassen sich getrennt bestimmen, da 2 Potentialsprünge auftreten. Entsprechend erhält man in Mischungen von Fe^{III}, V^{V} und Dichromat nur 2 Sprünge; der erste tritt auf, wenn die Summe von Dichromat und V^{V} titriert ist, der zweite entspricht der Menge an Fe^{III}. Bei der Titration von Permanganat in schwach schwefelsaurem Medium (0,18 n H_2SO_4) tritt die Reaktion in 2 Stufen ein, es bildet sich erst Braunstein, der dann wieder zu Mn^{II} reduziert wird. In stärker sauren Lösungen (0,7—2 n H_2SO_4) wird die Abscheidung von MnO_2 verhindert und die Ergebnisse sind sehr gut. In stärker sauren Lösungen wird der Äquivalenzpunkt zu früh gefunden, auch die Entfärbung des Permanganats tritt zu früh ein. Als Katalysatoren wirken Ni^{II} (in Lösungen, die 1,4 n an Säure sind) oder Fe^{III} bei allen Säuregraden günstig. In alkalischer Lösung (1,5—3 n an NaOH) ist das Endprodukt MnO_2; man erhält gute Werte beim Arbeiten in der Apparatur nach Zintl unter CO_2. Bei stärkerem Gehalt an Lauge tritt ein kleiner Sprung bei der Bildung von Manganat auf, jedoch entsteht schließlich MnO_2. In Mischungen von Permanganat mit Fe^{III} in 0,3 n H_2SO_4 läßt sich jedes Ion einzeln bestimmen, ebenso wenn als drittes Ion V^{V} dazukommt. Bei Mischungen von Permanganat mit Ce^{IV} erhält man jedoch nur die Summe. Bromat kann in 3 n Säure mit U^{IV} reduziert werden, man erhält gute Werte, jedoch tritt die Gleichgewichtseinstellung am Endpunkt sehr langsam ein (60 min); in Gegenwart von wenig $FeCl_3$ dauert es noch 15 min. Tellurat läßt sich befriedigend nur bei Zimmertemperatur in Lösungen, die 0,1—4,5 n an H_2SO_4 oder 0,1—0,5 n an HCl sind, bestimmen.

Barbara Grüttner

Die Redoxtitrationen mit Eisen(II)-äthylendiaminsulfat als Maßlösung[1] haben B. Singh und S. Singh[2] weiter untersucht. Die Verff. titrieren zur Bestimmung des Oxydationsmittels (*$KBrO_3$, KJO_4, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $K_3Fe(CN)_6$, H_2O_2, $K_2S_2O_8$* u.a.) den Maßlösungsüberschuß hier mit *Natriummetavanadatlösung* in phosphorsaurer Lösung zurück. Die Reaktionsgleichung

$$VO_3^- + Fe^{++} + 4\,H^+ = VO^{++} + Fe^{+++} + 2\,H_2O$$

liegt dieser neuen Methode zugrunde. Als Indicator setzen die Verff. Diphenylbenzidin zu.

K. Brodersen

Über die Anwendung organischer Mitfällungsmittel bei der Untersuchung sehr verdünnter Lösungen berichten V. I. Kuznecov und G. V. Mjasoedova[3]. Gegenüber anderen Verfahren (optischen, polarographischen), deren Empfindlichkeit nur bis etwa 10^{-5}—10^{-6} mol/Liter reicht, sind mit Hilfe der organischen Mitfällungsmittel Elemente in Konzentrationen bis 10^{-8}—10^{-9} mol/Liter nachweisbar. Praktisch wird so verfahren, daß das zu untersuchende Element durch Zugabe eines (garantiert radiochemisch reinen) radioaktiven Isotopen desselben Elements in derselben Wertigkeitsstufe leichter nachweisbar gemacht wird. Sodann werden zur Prüflösung die Lösungen jener 2 organischen Verbindungen zugegeben, die einander ausfällen und dabei das Schwermetallion mitfällen; der Niederschlag wird abfiltriert, die organische Substanz durch Glühen zerstört und die Radioaktivität des Rückstandes gemessen. — Als Anwendungsbeispiele werden angeführt die Bestimmung der Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit des Chrom(III)-komplexonats-(Fällung mit Eriochromschwarz T und Methylviolett), die Messung der Schnelligkeit des Verlaufs der Fe^{3+}—Tl^{+}-Reaktion, wobei ^{204}Tl zugesetzt wurde und die Fällung durch p-Dimethylaminoazobenzol und Methylorange erfolgte. Hier wird nur das Tl^{3+},

[1] Singh, B., u. Mitarb.: Anal. chim. Acta **13**, 222 (1955); **14**, 213 (1956); vgl. diese Z. **151**, 285 (1956); **155**, 116 (1957).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 277—278 (1956). Panjab Univ. College, Hoshiarpur (Indien).

[3] Ž. neorg. Chim. **1**, 579—585 (1956) [Russisch]. Akad. d. Wiss. d. UdSSR.

nicht Tl^+ mitgefällt. — Zur Bestimmung der Verteilung eines Elements zwischen verschiedenen Komplexbildnern wurde Zn (unter Zugabe von ^{65}Zn) in 0,03 n HCl gewählt; die beiden Komplexbildner waren NH_4SCN und Äthylendiamintetraacetat, die Ausfällung erfolgte mit Methylviolett und Methylorange. Der Rhodanidkomplex des Zn wird mitgefällt, der Tetraacetatkomplex nicht. A. v. Wilpert

Bestimmung von Metallen in Form der Oxalate. Um *Blei* als Oxalat zu bestimmen, wird nach M. Ishibashi und T. Matsumoto[1] die etwa 0,05 m Bleisalzlösung mit einer Lösung von Oxalsäure versetzt und auf p_H 3—7 eingestellt. Nach der Filtration wird der Niederschlag bei 105° C getrocknet und als PbC_2O_4 gewogen. *Nickel* und *Silber* können mit Oxalat zwar ebenfalls quantitativ gefällt werden, da die Niederschläge aber schwankende Zusammensetzung haben, ist die Methode für eine Bestimmung dieser Metalle nicht geeignet. Die Ausfällung von *Mangan* als Oxalat ist unvollständig[2]. G. Denk

Über die Untersuchung des Bariumsulfat enthaltenden, unlöslichen Rückstandes im Gang der qualitativen Analyse macht G. I. Barannikov[3] folgende Angaben: Soll in dem Rückstand $PbSO_4$ nachgewiesen werden, so fügt man dem trockenen Prüfstoff 1—2 ml Perhydrol und nach dem Umrühren 1 Tr. konz. Ammoniaklösung zu; nach dem Durchschütteln bleibt das $BaSO_4$ ungelöst, das Bleisulfat wird in Bleioxyde verwandelt, die in siedender verd. Salpetersäure gelöst und mit H_2S, H_2SO_4 oder Chromat-Ion nachgewiesen werden. — Ist kein Blei zugegen, kann man das $BaSO_4$ durch 3—5 min langes Erhitzen mit o-Phosphorsäure (auch Metaphosphorsäure oder Na-Hexametaphosphat) auf einem Platintiegeldeckel bis zum Entweichen weißer Dämpfe zersetzen. Sobald die Masse farblos-durchsichtig geworden ist, werden 1—2 Tr. konz. Salpetersäure zugegeben, worauf sich die Masse in einigen Tropfen Wasser beim Erhitzen löst; nach Zusatz von Ammoniak scheidet sich amorphes Ba-Phosphat, bei Zusatz von konz. Schwefelsäure wieder $BaSO_4$ ab. Noch rascher läßt sich $BaSO_4$ mit metallischem Mg zersetzen. Ein 5 cm langes Mg-Band wird dünn mit Vaseline beschmiert und mit feinem $BaSO_4$ beklebt; nach dem Anzünden des Mg-Bandes werden die Reaktionsprodukte in siedender Salzsäure gelöst und filtriert; im Filtrat wird Ba mit H_2SO_4 oder CrO_4^{2-} wie üblich nachgewiesen. A. v. Wilpert

Wasserbestimmung nach Karl Fischer. A. Johansson[4] berichtet auf Grund neuer Versuche über die gute Brauchbarkeit seiner vor einigen Jahren empfohlenen Modifikation des Karl Fischer-Verfahrens[5]. Die Modifikation besteht darin, daß an Stelle des einfachen Reagenses 2 Lösungen angewendet werden, nämlich die Lösung I, bestehend aus Methanol, Pyridin und Schwefeldioxyd und die Lösung II, bestehend aus Methanol und Jod, die zur Titration dient. Der Jodverbrauch reduzierender Substanzen wird durch eine Vortitration in SO_2-freier Pyridin-Methanollösung ermittelt. Versuche, Pyridin durch Anilin, Äthanolamin oder Hexamethylentetramin oder Methanol durch andere Alkohole zu ersetzen, waren ohne Erfolg. Die Lösung II wird zweckmäßig konzentrierter (mit 60—70 g Jod je Liter) angesetzt als früher[2] angegeben. Die Titerbeständigkeit beider Reagenslösungen wurde über mehrere Monate untersucht und erwies sich als befriedigend Die Titerbeständigkeit ist etwa mit der alkalischer Maßlösungen vergleichbar.

[1] Jap. Analyst **5**, 392—394 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Kyoto u. Univ. Okayama (Japan).

[2] Frühere Arbeiten vgl. diese Z. **143**, 48 (1954); **155**, 351 (1957).

[3] Ž. anal. Chim. **11**, 498—499 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Pharmazeut. Inst., Molotow.

[4] Analyt. Chemistry **28**, 1166—1168 (1956). Roy. Inst. Technol., Stockholm.

[5] Johansson, A.: Svensk Papperstidn. **50**, 124 (1947); vgl. diese Z. **132**, 434 (1951).

Das Titrationsverfahren ist zum Unterschied von der Originalmethode auch in Gegenwart von reduzierenden oder oxydierenden Substanzen sowie Aminen anwendbar. — *Ausführung.* In Gegenwart *reduzierender Substanzen* löst man die Probe in etwa 10 ml gleicher Teile Methanol und Pyridin und titriert mit Lösung II bis zum Farbumschlag nach Gelb. Darauf wird eine gemessene Menge Lösung I zugesetzt und auf den braunen Farbumschlag titriert. Vom Resultat wird der Wassergehalt der Lösungen I und II abgezogen. Der Wassergehalt von Lösung II ergibt sich aus der Differenz der Titerstellungen gegen Thiosulfat in wäßriger Lösung und gegen Wasser. Falls die reduzierende Substanz einen stöchiometrischen Jodverbrauch besitzt, läßt sich dieser durch Titration in Methanol-Pyridin ermitteln und bei der in einem anderen Teil der Probe durchgeführten Wasserbestimmung in Abzug bringen. Das bei der Bestimmung des Jodverbrauchs mit Lösung II zugesetzte Wasser wird berücksichtigt. — Viele *oxydierende Substanzen* bewirken in dem alkalischen, pyridinhaltigen Medium keine Jodausscheidung und stören daher nicht. In Fällen, in denen dies nicht zutrifft (z. B. bei Cu^{II}, Fe^{III}), wird ein Blindwert ermittelt. *Amine*, die z. T. bei der ursprünglichen Karl Fischer-Methode vor der Bestimmung durch Auflösen in Eisessig neutralisiert werden müssen, können direkt verwendet werden, falls man auf 0,5 g Amin 10 ml Lösung I anwendet. Bei sehr geringem Wassergehalt wird man jedoch vorteilhafter in Eisessig auflösen. In Gegenwart reduzierender Substanzen durchgeführte Analysen zeigen gute Übereinstimmung mit den errechneten Werten. K. Gassner

Die Oxydation von Jod mit Salpetersäure führt nach T. Kikindal[1] je nach dem Wassergehalt der Säure zu $JONO_3$, $JOJO_3$ oder HJO_3. Für die Analyse wurden die Produkte mit Wasser zersetzt und Gesamtsäure, Jodsäure und freies Jod bestimmt. Aus dem Verhältnis von freiem Jod zu Jodsäure in diesen hydrolysierten Substanzen kann die Zusammensetzung des Oxydationsproduktes errechnet werden. — Enthält die zur Oxydation verwendete Säure auf 1 Mol HNO_3 4 Mol H_2O, so findet keine Oxydation statt. 2—3 H_2O/1 HNO_3 führt zu HJO_3 und 0—1 H_2O/1 HNO_3 gibt $JONO_3$ oder ein Gemisch aus $JONO_3$ und $JOJO_3$ oder auch aus $JOJO_3$ und HJO_3. G. Denk

Farbreagens für Kationen. Die Komplexverbindung aus Rubeanwasserstoffsäure und Trinatriumpentacyanoferrat(II) ist nach D. Harrop und E. F. G. Herington[2] ein empfindliches Farbreagens für Kationen. Zu seiner Darstellung werden 0,7 g $Na_3[Fe(CN)_5NH_3] \cdot 6H_2O$, erhalten aus Nitroprussidnatrium und Ammoniak, in 20 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird in eine Lösung von 0,25 g Rubeanwasserstoffsäure in 10 ml Äthanol gegossen, die Mischung 15 min geschüttelt und dann filtriert. Bei —15°C ist die Lösung 1 Monat haltbar, bei 20°C muß sie stets frisch bereitet werden. — Bei der Nachweisreaktion wird 1 Tr. der Metallsalzlösung (0,05 ml) auf Filtrierpapier gebracht, mit der Reagenslösung besprüht und mit 0,2 n Essigsäure gewaschen. Dabei geben Cu^{2+}, Ag^{+}, Hg^{+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Ti^{3+}, Bi^{3+}, MoO_4^{2-}, UO_2^{2+} und Pd^{2+} Braunfärbung, Au^{3+}, Fe^{3+} und Co^{2+} geben grüne Flecken, Cd^{2+}, ein Teil der Seltenen Erden, Mn^{2+} und Ni^{2+} machen sich durch blaue, Hg^{2+}, Tl^{+} und Pb^{2+} durch graue und Zn^{2+}, Zr^{4+}, Hf^{4+} und Th^{4+} durch rote Färbung bemerkbar. Gemische der Metallsalze werden zunächst papierchromatographisch getrennt. So können z. B. Ni, Mn, Co und Zn nebeneinander nachgewiesen werden. Man bringt 1 Tr. der Lösung auf einen Streifen Whatman Papier Nr. 1 auf und chromatographiert absteigend mit dem Lösungsmittelgemisch Wasser-konz. Salzsäure-Aceton (5 : 8 : 87). Wenn die Lösungsmittelfront um 25 cm gewandert ist, wird das Papier getrocknet, über konz. Ammoniak geräuchert, nach dem Trocknen mit der Reagens-

[1] Bull. Soc. chim. France **1956**, 1302—1304. École Centr. Arts, Manufact., Paris.
[2] Analyst **81**, 499—500 (1956). Chemic. Research Lab. Teddington, Middles.

lösung besprüht und mit 0,2n Essigsäure gewaschen. — Die Empfindlichkeit der Nachweise der einzelnen Metalle ist verschieden groß, bei Cu^{2+}, Zn^{2+}, Hf^{4+}, Th^{4+} Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} und Pd^{2+} liegt die Nachweisgrenze bei etwa 1 μg. G. Denk

Anwendungen der Komplexone in der analytischen Chemie. F. Bermejo-Martínez und A. Prieto-Bonza[1] setzen ihren Übersichtsartikel[2] fort und behandeln in den vorliegenden beiden Mitteilungen die Verbesserung der Selektivität der gravimetrischen Bestimmungsverfahren durch Zugabe der Komplexone und die Trennungsverfahren in Anwesenheit der Komplexone durch Fällung, Extraktion, Anwendung von Austauscherharzen sowie Trennungen durch Säulen- und Papierchromatographie. In allen Fällen werden die theoretischen Grundlagen ausführlich dargelegt. Bei den gravimetrischen Bestimmungen werden im einzelnen beschrieben Bestimmungsverfahren von As, Al, Ba, Be, Bi, Ca, Cu, Sn, P, Guanidin, Fe, Hg, Mo, Ni, Ag, K, Sulfat, Tl, Ti, U, W. Die einzelnen Abschnitte der Trennungsverfahren betreffen Trennungen der Alkali-, Erdalkalimetalle, ferner Trennungen von Be, Bi, Zn, Co-Ni, Sn, Phosphat, Cu, Ni, Pb, Tl-Ag, Seltenen Erden, Ti, U, V, W, ferner Trennungen durch Papierchromatographie und Trennungen mit Diäthyldithiocarbaminat, Oxin und Thioacetamid. Irmgard Pfitzer

Neue Komplexone. R. P. Lastovskij, Ju. I. Vainštejn, N. M. Djatlova und V. Ja. Temkina[3] haben in Fortführung ihrer Arbeiten[4] eine dem Phthaleinkomplexon von G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann und G. Schwarzenbach[5] ähnliche Verbindung, nämlich die *Parafuchsinhexaessigsäure* (PFHE) hergestellt und in bezug auf ihre analytisch wertvollen Eigenschaften untersucht. — *Darstellung.* Eine Lösung von 10 g p-Fuchsin in 500 ml Wasser von 80° C wird mit 90 g Monochloressigsäure (mit 5 n Alkali neutralisiert) 3 Std auf 100° C bei p_H 8—10 erhitzt, abgekühlt, filtriert und mit Salzsäure bis zum Methylorange-Umschlag angesäuert. Man filtriert, löst in n Alkalilauge, fällt wieder mit Säure und kristallisiert aus Wasser um. Das violette Pulver ist wenig löslich in Alkohol und heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. — PFHE zeigt Farbumschläge von Rosa nach Violett bei p_H 2,2 bis 4,2 und von Violett nach Farblos bei p_H 11,8 bis 13,4 (nach 8—10 min bereits bei p_H 13,0). Als Indicatorlösung wird eine 0,1%ige wäßrige Lösung des Trinatriumsalzes angewandt (Lösung in der berechneten Menge NaOH). Im p_H-Bereich 5 bis 13 wird ein konstantes Absorptionsmaximum bei 580—585 mμ beobachtet. Nach Versuchen von G. G. Karanovič zeigt die violette alkoholische PFHE-Lösung bei p_H 4,6 bis 5,8 auf Zusatz von Fe^{III}, Ag, Hg^{II}, Cd, Mo^{III}, Al, Be, La^{III}, V^{V}, Zn, Ca einen Farbumschlag nach Rosa. Pb bildet eine grellrote Komplexverbindung. Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+} verändern die Färbung nicht. — *Zum Nachweis von Pb* wird eine Bernsteinsäure-Borax-Pufferlösung (p_H 5,8) empfohlen. Durch Tüpfelprobe (Papierchromatographie) können 0,2 μg Pb^{2+} nachgewiesen werden. Dabei stören Fe^{III}, Cd, Ag, Hg^{II}, La^{III}, Al, Ca; hingegen beeinträchtigen Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+} und Mn^{2+} den Nachweis nicht. — Eine polarographische Untersuchung von PFHE-Metallsalzgemischen bei verschiedenen p_H-Werten (2,5; 4,4; 9,35; 12) ergab Komplexbildung bei Pb und Cu, die Halbwellenpotentiale verschieben sich

[1] Inform. Quím. analít. **10**, 50—59, 77—92 (1956). Univ. Santiago de Compostela (Spanien).

[2] Bermejo-Martínez, F., und A. Prieto-Bonza: Inform. Quím. analít. **9**, 10, 86 (1955); vgl. diese Z. **149**, 134 (1956).

[3] Ž. anal. Chim. **11**, 405—409 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunions forschungswiss. Inst. f. chem. Reagentien, Moskau.

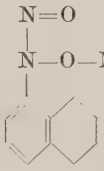
[4] Lastovskij, R. P., u. Mitarb.: Ž. anal. Chim. **10**, 128 (1955); vgl. diese Z. **149**, 137 (1956).

[5] Helv. chim. Acta **37**, 113 (1954); vgl. diese Z. **143**, 297 (1954).

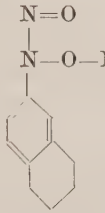
dabei. Bei p_H 4,4 verschiebt sich $E_{1/2}$ von Cu von —0,02 auf —0,84. Dies ermöglicht die Bestimmung anderer Elemente von weniger negativem Potential im Beisein von Cu. Komplexe bilden ferner: Bi (p_H 2,2 und 4,4), Tl (p_H 4,4 und 9,35), Sn (p_H 2,5 und 4,4), Fe (p_H 4,4 und 12). A. v. WILPERT

2-Furoyltrifluoraceton als analytisches Reagens. 2-Furoyltrifluoraceton, ein β-Diketon, kann nach R. T. MCINTYRE, E. W. BERG und D. N. CAMPBELL[1] als empfindliches Tüpfelreagens für den Nachweis einiger Metalle verwendet werden; 2—5 μg Metall in 0,1 ml Lösung lassen sich meist noch erfassen. Hg^{II}, Pb, Zn, Cd, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In^{III}, La, Th und Zr bilden weiße Niederschläge, die sich auf einer schwarzen Tüpfelplatte erkennen lassen, Ni und Cu bilden grüne, Co, Mn, Pd, Ti und Uranylionen gelbe, Fe^{2+} gibt eine purpurfarbene, Fe^{3+} eine rote, Ce^{4+} eine braune und Au^{3+} eine blauschwarze Fällung. Mit dem Reagens können auch einige Schwermetalle durch Fällung und Filtration oder durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel isoliert oder angereichert und dann chromatographiert werden. Als R_f-Werte wurden gefunden in Benzol für Fe^{III}, Cu, Ni, Co, Mn 1,0; 1,0; 0,0; 0,0; 0,0; in Benzol-Methanol (98 : 2) 1,0; 1,0; 0,9; 0,0; 0,28; in Benzol-Methanol (95 : 5) 1,0; 1,0; 1,0; 0,0; 0,32. Auf Grund der beständigen Färbungen der Lösungen in organischen Lösungsmitteln (Butanol, Methylisopropylketon) können verschiedene Metalle, besonders *Kupfer*, spektrophotometrisch bestimmt werden. Schließlich kann das Reagens zur *gravimetrischen Bestimmung von Palladium* dienen. 100 ml der Probelösung, in der mit Natronlauge und 3 g Natriumacetat p_H 7 eingestellt ist, werden mit einer 10%igen Lösung von 2-Furoyltrifluoraceton in 95%igem Alkohol gefällt. Die Lösung wird gerührt bis sich der Niederschlag zusammenballt, man filtriert ihn in einen Glasfiltertiegel, wäscht, erst mit heißer Natriumacetatlösung (30 g/l), dann mit heißem Wasser, trocknet 1 Std bei 110°C und wägt. G. DENK

Kupferronanaloge von Tetralin als analytische Reagentien. Nach Untersuchungen von T. MOMOSE, Y. UEDA und M. IWASAKI[2] geben die beiden Verbindungen *α-Nitroso-hydroxylamino-tetrahydronaphthalin* (Reagens 1) und die entsprechende *β-Form* (Reagens 2) mit verschiedenen Metallionen Niederschläge, darunter sind die *Reaktionen mit Eisen(III) und Kupfer(II)* besonders empfindlich. In 10% salz-



Reagens 1



Reagens 2

saurer Lösung sind mit R. 1 noch 0,3 μg Fe(III) je Milliliter, mit R. 2 noch 0,1 μg Fe(III)/ml nachzuweisen. Beide Reagentien fällen Cu^{++} in 30%iger Essigsäure noch bei Gehalten von 5 μg/ml. Die beiden Eisenkomplexe lösen sich in Chloroform mit tiefroter Farbe, bei R. 1 liegt das Absorptionsmaximum bei 385 mμ ($\log \varepsilon = 3{,}60$, bei R. 2 bei 398 m$\mu$ ($\log \varepsilon = 3{,}97$). Mit R. 1 lassen sich 10—100 μg Fe^{III}/ml, mit R. 2 5—50 μg Fe^{III}/ml colorimetrisch in Gegenwart von äquivalenten Mengen Cu^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+} und Mn^{2+} bestimmen. Das Kupferkomplexsalz löst sich mit grünblauer Farbe in Chloroform, zeigt jedoch so kleine Absorption, daß eine colorimetrische Bestimmung nicht möglich ist. K. BRODERSEN

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1316—1318 (1956). State Univ., Baton Rouge, La. (USA).

[2] Jap. Analyst **5**, 271—274 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Kyushu (Japan).

Tris-hydroxymethyl-aminomethan, auch 2-Hydroxy-2-amino-1,3-propandiol oder Trimethylol-aminomethan genannt, eignet sich nach A. C. Holler[1] für die *Titration von Schwefelsäure*, entstanden durch Verbrennung von Schwefel, besser als Natronlauge, da es aus der Luft kein CO_2 anzieht und praktisch nicht hygroskopisch ist. Der p_H-Wert beim Äquivalenzpunkt beträgt 4,7. 0,01n Lösungen sind sehr gut haltbar. G. Denk

Die Verwendbarkeit von Thioglykolsäureaniliden in der anorganischen Analyse ist Gegenstand eingehender Untersuchungen von R. N. Misra u. Mitarb.[2, 3]. Insgesamt 19 Verbindungen werden in ihren Eigenschaften beschrieben und ihre Farb- und Fällungsreaktionen mit Ag, Pb, Hg^I und Hg^{II}, Cu, Cd, Bi, Sn, Zn, Co und Ni angegeben. Die Empfindlichkeiten der Nachweise von Kobalt durch Fällungsreaktionen liegen zwischen 0,25 und 0,5 μg des Metallions. Für Kobalt und Silber werden Arbeitsvorschriften zur gravimetrischen und colorimetrischen Bestimmung angegeben. *Zur Herstellung der Thioglykolanilide* erhitzt man äquimolekulare Mengen von Thioglykolsäure und Amin im CO_2-Strom 2—2½ Std auf 110—120° C, bis die Masse fest wird. Sie wird dann mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und zur weiteren Reinigung aus verd. Alkohol umkristallisiert. Folgende Amine wurden angewendet: *Sulfanilamid* (1), *Sulfapyridin* (2), *Sulfathiazol* (3), *m- und p-Nitranilin* (4, 5), *o-, m- und p-Chloranilin* (6, 7, 8), *o-, m- und p-Aminobenzoesäure* (9, 10, 11), *Benzocain* (12), *Diaminodiphenylsulfon* (13, 14), *m- und p-Toluidin* (15, 16), *o- und m-Anisidin* (17, 18), *α-Naphthylamin* (19). — *Für die qualitativen Nachweise* werden 2 ml Essigsäure-Acetatpuffer (p_H 3,4 bis 5,9) mit 5 Tr. der molaren Metallsalzlösung und 10 Tr. 1%iger alkoholischer Reagenslösung gemischt. Der Verlauf der Reaktionen, das Aussehen der Reaktionsprodukte usw. sind in sehr ausführlichen Tabellen und auch im Text der Originalarbeiten beschrieben. — *Gravimetrische Bestimmung von Kobalt*[3]. Man versetzt die etwa 0,1 m Lösung von $CoSO_4$ mit 0,5 g NH_4Cl, 5 Tr. Wasserstoffperoxyd und tropfenweise mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, erwärmt zur Zersetzung des Wasserstoffperoxyds und fällt in einem Volumen von 100 ml in der Wärme mit der 1%igen alkoholischen Lösung des Reagenses. Die Trocknung erfolgt bei 125—130° C. Die Komplexe enthalten 1 Mol H_2O und Reagens und Co im Molverhältnis 3:1. Als Reagentien können die Thioglykolsäureverbindungen der Amine 1, 2, 4, 6, 8, 12, 16, 17 dienen. *Die colorimetrische Kobaltbestimmung*[2] ist auf Grund der tief gefärbten Co^{III}-Komplexe mit den Reagentien 9 und 10 bei p_H 10 gut möglich. Die Messungen erfolgen bei den Wellenlängen von 625 und 630 mμ. — *Zur gravimetrischen Silberbestimmung*[2, 3] sind manche der Reagentien schlechter geeignet, da sie zwar meist quantitative Fällungen ergeben, die entstehenden Verbindungen aber schon bei Wasserbadtemperatur zerfallen. Insgesamt 5 der untersuchten Stoffe (3, 7, 8, 16, 17) liefern mit Silber Fällungen, die eine Trocknung bei 100—110° C aushalten. Die Komplexe enthalten Reagens und Ag im Molverhältnis 1:1 und zum Teil 1—2 Mole H_2O. H. Kurtenacker

Über Reaktionen von Hydroxytetralonoximen mit Kupfer(II)-, Nickel(II)- und Kobalt(II)-Ionen berichten T. Momose und Y. Ohkura[4]. 8-Hydroxytetra-

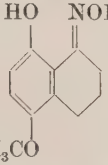
[1] Analyt. Chemistry **28**, 1359 (1956). Twin City Testing and Engng. Lab., St. Paul, Minn. (USA).

[2] Misra, R. N., and S. S. Guha Sircar: J. Indian chem. Soc. **32**, 127—134 (1955). Ravenshaw Coll. Cuttack-3 (Indien).

[3] Swain, R. C., R. N. Misra and S. S. Guha Sircar: J. Indian chem. Soc. **33**, 329—334 (1956).

[4] Jap. Analyst **5**, 332—335 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Medical Faculty, Kyushu Univ. (Japan).

lonoxim reagiert mit den genannten Kationen unter Bildung intramolekularer Komplexverbindungen, die als farbige Niederschläge ausfallen und in Chloroform löslich sind. Verbindungen, die in der 8-Stellung keine OH-Gruppe enthalten, oder bei denen diese Gruppe als Methoxy- oder Acetoxygruppe inaktiviert ist, geben keine Niederschläge. Die Reaktion mit 8-Hydroxy-5-methoxytetralonoxim



ist besonders empfindlich und eignet sich für die Tüpfelanalyse. Chloroformlösungen der komplexen Salze des genannten Oxims mit Cu^{2+} und Ni^{2+} sind hellgelb bzw. hellgrün gefärbt, haben Absorptionsmaxima bei 378 bzw. 395 mμ und können colorimetrisch zur quantitativen Bestimmung der beiden Elemente ausgewertet werden, da die Extinktion in linearer Beziehung zur Ionenkonzentration steht. Die Chloroformlösung des komplexen Co^{II}-Salzes ist orange gefärbt und zeigt maximale Absorption bei 372,5 mμ. Beim Stehen wird sie aber allmählich dunkelbraun. K. Machner

Über den Gebrauch von Fluorothen (Polytrifluorchloräthylen) in chemischen Laboratorien berichten M. E. Runner und G. Balog[1]. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des genannten Kunststoffes werden diskutiert. Es wird empfohlen, Fluorothen an Stelle von Glas zur Herstellung von Laboratoriumsgerät zu verwenden, bei dem Fragen der Biegsamkeit, Zerbrechlichkeit, der Korrosion, Oberflächenaktivität, der thermischen wie auch elektrischen Isolierung eine Rolle spielen. Wegen der Verarbeitung von Fluorothen (es wird über die Herstellung von Rohrverbindungen, Ventilen, Gefäßen, Capillaren und über das Einschmelzen von Platinelektroden in Fluorothen berichtet) kann auf ausführliche Beschreibungen in der Originalarbeit verwiesen werden. K. Machner

II. Analyse anorganischer Stoffe

Literatur. Gmelins *Handbuch der anorganischen Chemie.* Achte Auflage. *System-Nummer 32. Zink. Ergänzungsband.* XXXVI, 1025 Seiten mit 191 Figuren. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstraße 1956. Preis kart. 570,— DM. Ganzl. 575,— DM.

Der im Jahre 1924 erschienene Hauptband Zink konnte alles bis dahin bekannte über Zink und seine Verbindungen auf 329 Seiten erschöpfend darstellen. Demgegenüber beansprucht der jetzt herausgekommene Ergänzungsband, der die folgenden 25 Jahre (Literatur bis Ende 1949) berücksichtigt, mehr als den dreifachen Umfang. Aus dem Inhalt sei die ganz neue, ausführliche Behandlung der Geochemie des Zinks (136 Seiten) hervorgehoben. Entsprechend der technischen Bedeutung des Zinks ist auch seine Metallurgie eingehend berücksichtigt. Mit der für das Gmelinsche Handbuch charakteristischen Sorgfalt und Vollständigkeit werden dann die physikalischen Eigenschaften und das chemische Verhalten des Metalls, seine Legierungen, Ionen, Verbindungen usw. behandelt. Für den analytischen Chemiker von Bedeutung ist die ausführliche Beschreibung (44 Seiten) der Nachweis-, Bestimmungs- und Trennungsmethoden, sowie der besonderen Bestimmungsverfahren des Zinks in verschiedenartigen Materialien.

[1] Analyt. Chemistry 28, 1180—1182 (1956). Inst. Technology, Chicago Ill. (USA).

H. Biltz, W. Klemm und W. Fischer, *Experimentelle Einführung in die anorganische Chemie.* 48.—49. Auflage. VII, 191 Seiten mit 24 Abbildungen und 1 Tafel. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1956. Preis Halbleinen 10,80 DM.

Die neue Auflage enthält gegenüber der erst vor kurzem erschienenen 45.—47. Auflage[1] nur wenige Veränderungen. Die rasche Aufeinanderfolge neuer Auflagen ist ein Zeichen der anhaltenden Wertschätzung, deren sich die „Einführung" erfreut.

W. Klemm, *Anorganische Chemie* (Bd. 37 der Sammlung Göschen). Neunte Auflage. 184 Seiten mit 18 Abbildungen. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin 1956. Preis 2,40 DM.

Knapp 2 Jahre nach der 8. Auflage[2] liegt nun die 9. Auflage des ausgezeichneten, viel benutzten Büchleins von Klemm vor.

E. Thilo: *Anorganische Chemie in Frage und Antwort.* 6., verbesserte Auflage. 133 Seiten mit 3 Abbildungen im Text. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1956. Preis brosch. 3,— DM.

Innerhalb weniger Jahre sind drei neue Auflagen[3] der anorganischen Chemie in Frage und Antwort notwendig geworden, ein Zeichen, daß das Werk von den Chemiestudierenden gern zur Vertiefung ihrer Kenntnisse benutzt wird. Bis auf einige Verbesserungen und Zusätze ist der Inhalt der neuen Ausgabe gegenüber den letzten Auflagen unverändert geblieben. A. Kurtenacker

Kupfer. Mit Hilfe der konduktometrischen Titration machen C. Calmar und M. Costa[4] wahrscheinlich, daß in einer an Kupfer(I)-cyanid gesättigten Kaliumcyanidlösung bei 25° C ein *Komplex der Zusammensetzung* $K_2[Cu(CN)_3]$ vorliegt. Hierzu wurden Lösungen, die teils Kaliumcyanid im Überschuß enthielten, teils an Kupfercyanid gesättigt waren, mit 0,2 n Salzsäure bei 25° C titriert und der Widerstand in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge Maßlösung gemessen. Die so erhaltenen Kurven zeigten mehrere Knickpunkte. Auf Grund der den einzelnen Abschnitten entsprechenden Reaktionsgleichungen, der Normalität der Salzsäure sowie der Menge von in Lösung befindlichem Kupfercyanid wurde gefunden, daß unter den untersuchten Bedingungen das komplexe Ion $[Cu(CN)_3]^{2-}$ in Lösung vorliegt, welches bei Zugabe von Salzsäure in das komplexe Ion $[Cu(CN)_2]$ übergeht, das durch weiteren Salzsäurezusatz zerstört wird (Ausfallen von CuCN).

Nelly Konopik

Beryllium. Nach V. K. Zolotuchin[5] läßt sich Beryllium in Abwesenheit anderer Metallionen durch die alkalische Reaktion nachweisen, die auftritt, wenn man Berylliumhydroxyd mit einer neutralen Fluoridlösung versetzt: $Be(OH)_2 + 4F^- \rightleftarrows [BeF_4]^{2-} + 2OH^-$. Man versetzt 1—2 ml der zu prüfenden Lösung mit Alkalilauge bis zur Rosafärbung von Phenolphthalein, entfärbt gerade mit 0,01 n Säure (auch CO_2 bewirkt Entfärbung) und gibt einige Tropfen (gegen Phenolphthalein neutraler) KF-Lösung zu. Rotfärbung zeigt Be an; seine Menge kann durch Zusatz von 0,1 oder 0,01 n Säure geschätzt werden. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,4 μg Be/ml, die Grenzverdünnung ist also 1:2500000. — Bei Gegenwart von Al^{3+} wird ein 1—2facher Überschuß an $NaHCO_3$ zugefügt und 1—2 min gekocht; nach dem

[1] Vgl. diese Z. **141**, 198 (1954).

[2] Vgl. diese Z. **150**, 272 (1956).

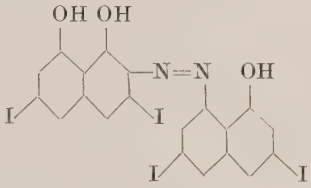
[3] Besprechung der 3. Auflage vgl. diese Z. **137**, 354 (1952/53).

[4] C. R. Acad. Sci. (Paris) **243**, 56—58 (1956).

[5] Ž. anal. Chim. **11**, 508—509 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Franko-Univ., Lwow-Lemberg.

Abkühlen wird mit 0,1 n Salzsäure bis zur Entfärbung von Phenolphthalein neutralisiert. Das abgeschiedene Aluminiumhydroxyd wird filtriert, das Filtrat mit 2 n Salzsäure angesäuert und CO_2 durch Sieden entfernt. Nach dem Abkühlen neutralisiert man mit 1 n oder 0,01 n Natronlauge und setzt KF-Lösung zu. Es sind $\sim 3\,\mu g$ Be/ml neben einem 150fachen Al-Überschuß nachweisbar. Ähnlich können bis zu 25fache Mengen an Cr^{3+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+} durch $NaHCO_3$ abgeschieden werden. Die kleinste erfaßbare Menge beträgt hier $\sim 8\,\mu g$ Be/ml.

A. M. Lukin und G. B. Zavarichina[1] haben auf der Suche nach neuen Beryliumreagentien 10 Azofarbstoffe hergestellt, die den Chromotropsäurerest mit den für Berylliumreagentien charakteristischen 2 OH-Gruppen in Peristellung enthalten. 2 von diesen Farbstoffen sind von praktischer Bedeutung, nämlich das „Beryllon I" (B I), ein Kondensationsprodukt von diazotierter H-Säure mit H-Säure (zur Be- und Co-Bestimmung), und noch mehr „Beryllon II" (B II), das aus H-Säure und Chromotropsäure gewonnen wird. Seine Atomgruppierung wird als besonders spezifisch für Beryllium angesehen (vgl. Formelbild).



I = SO_3Na Beryllon II.

B II besitzt gewisse Vorteile gegenüber dem häufig verwendeten Chinalizazin (vgl. das folgende Referat). Auf Zusatz von Äthylendiamintetraacetat ist die B II-Reaktion für Beryllium weitgehend selektiv. — *Darstellung von B II.* Man erwärmt eine Suspension von 3,8 g Mononatriumsalz der H-Säure (mit $2\,H_2O$) in 50 ml Wasser + 2 ml konz. Salzsäure 15 min lang auf 30—35° C, versetzt zur Diazotierung mit einer Lösung von 0,7 g $NaNO_2$ in 5 ml Wasser und gibt nach weiteren 10—15 min eine Lösung von 4 g Dinatriumsalz der Chromotropsäure (mit $2\,H_2O$) und 5 g Natriumacetat in 60 ml Wasser zu. Nach 5stündigem Umrühren wird filtriert und das Filtrat heiß mit 50 ml konz. Salzsäure versetzt. Bei langsamem Abkühlen scheiden sich violettbraune Tafeln aus, die mit 25 ml Salzsäure (1:3) gewaschen werden. Zur Darstellung des Tetranatriumsalzes verfährt man wie angegeben, unterläßt aber das Ansäuern mit Salzsäure.

G. G. Karanovič[2] vergleicht das Reagens Beryllon II mit dem bekannten Be-Reagens Chinalizarin. Die wäßrige Lösung von B II ist stabiler als jene des Chinalizarins, die Empfindlichkeit des Be-Nachweises beträgt ebenso wie mit Chinalizarin 0,2 μg Be in 5 ml Lösung (bei p_H 12—13,2). Im Bereich p_H 1—13 bildet B II keine farbigen Verbindungen mit Ba, Li, Pb, Cd, Zn, As, Hg^{II}, Sn^{II}, Sb^{III}, W, V, Os, Pr, Na und K. Die Zusammensetzung der Pufferlösung ist von Einfluß; während Urotropin (p_H 5,1—5,8) die Empfindlichkeit des Be-Nachweises nicht herabsetzt, werden mit Acetatpuffer (p_H 5,2—5,6) keine guten Ergebnisse erhalten. Das Reagens bildet im (für den Be-Nachweis) günstigen p_H-Bereich mit folgenden Metallionen farbige Verbindungen: Ca, Mg, Al, Fe^{III}, Cu, Ni, Co, Mn, Mo, Cr^{III}. Ohne zu stören

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 393—399 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunions Forschungswiss. Inst. f. chem. Reagentien, Moskau.

[2] Ž. anal. Chim. **11**, 400—404 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.).

sind maximal zulässig 25 μg Fe^{III}, 200 μg Al, 15 μg Mg, 4 μg Ca, 10 μg Ni und je 1 μg Co, Cu oder Cr^{III}. Der störende Einfluß von bis zu 50 μg Cu oder bis zu 400 μg eines anderen Metalls kann durch Zugabe von Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) beseitigt werden, bei Anwesenheit von Fe^{III} wird außerdem Ascorbinsäure (0,25 bis 0,3 ml 5%iger Lösung für 100 μg Fe) zur Reduktion (vor dem Alkalizusatz) zugegeben. — *Ausführung.* Man versetzt die 0,5—6 μg Be enthaltende Lösung (gegebenenfalls nach Reduktion mit Ascorbinsäure) mit 0,5 ml 5%iger ÄDTA-Lösung, 0,2 ml 10%iger Natronlauge und 0,5 ml 0,02%iger B II-Lösung, füllt auf 5 ml auf und mißt bei 600 mμ. Die Eichkurve ist eine Gerade. — Sehr große (200—500fache) Überschüsse an Aluminium können durch 8-Oxychinolin maskiert werden. Man muß in diesem Fall den Alkalizusatz auf 2—2,5 ml 10%iger Natronlauge erhöhen. Die Empfindlichkeit der Be-Bestimmung wird dadurch gesenkt. A. v. Wilpert

K. Motojima[1] beschreibt im Anschluß an seine Mitteilung über die gravimetrische und volumetrische Bestimmung des Berylliums mit *8-Hydroxychinaldin*[2] ein photometrisches Bestimmungsverfahren für kleine Berylliumgehalte (0—30 μg Be/40 ml) mit diesem Reagens. Der Chelatkomplex wird 15—30 min nach dem Reagenszusatz im p_H-Bereich von 7,5—8,5 quantitativ mit Chloroform extrahiert (unmittelbar nach dem Reagenszusatz ist die Extraktion unvollständig), worauf man die Extinktion der organischen Lösung bei der Wellenlänge ihres Absorptionsmaximums (380 mμ) gegen eine Blindlösung mißt. Die Blindwertextinktion ist bei dieser Wellenlänge gering; erst unterhalb 370 mμ steigt die Absorption des Reagenses steil an. Das Beersche Gesetz ist bei 380 mμ bis zu Gehalten von etwa 30 μg Be erfüllt. Die Extinktion des getrockneten und in braunen Flaschen aufbewahrten Chloroformextraktes ist mindestens 3 Tage lang beständig. Große Mengen von Alkalien, Ammonium, Acetat, Sulfat und Nitrat, ferner Phosphat bis 1 mg, Mg bis 15 mg, Ca bis 5 mg, Al bis 100 μg stören die Be-Bestimmung nicht. Tartrat, sowie Bi, Cd, Cr, Cu, Co, In, Fe, Ni, Sn, Ti, Zn stören. Die Metalle lassen sich aber mit Ausnahme von Ti elektrolytisch an einer Quecksilberkathode abscheiden. Cu, Cd, Fe, Ni und Zn können auch mit Cyanid maskiert werden; Al, Cu, Fe, Ni und Ti können ferner vor der Be-Bestimmung in Form ihrer Oxinate (Zugabe von 5%iger Oxinacetatlösung in ausreichender Menge) durch mehrfache Extraktion mit Chloroform bei p_H 4,5—5,0 abgetrennt werden, wenn von Al und Fe nicht mehr als je 20 mg, von Ti nicht mehr als 10 mg je 40 ml Lösung vorliegen. Nach der Abtrennung dampft man die Lösung auf etwa 40 ml ein und bestimmt das Beryllium unter Berücksichtigung etwa noch vorhandener kleiner Fe-Mengen. Eisen liefert mit 8-Hydroxychinaldin einen tief dunkelblauen Chloroformextrakt, in dessen Absorptionsspektrum zwei Maxima bei 470 und 580 mμ auftreten. Das Beersche Gesetz ist bei 380 und bei 580 mμ mindestens bis zu Gehalten von 50 μg Fe erfüllt. Da der Berylliumkomplex bei 580 mμ nicht absorbiert, kann das Be neben kleinen Mengen Fe durch Messung bei 380 und 580 mμ und rechnerische Auswertung bestimmt werden. — *Arbeitsvorschrift.* a) *Be in Abwesenheit von Fe.* Man versetzt etwa 35 ml der schwachsauren, bis zu 30 μg Be enthaltenden Probenlösung mit 5 ml 10%iger NH_4Cl-Lösung und mit 3 ml einer 1%igen 8-Hydroxychinaldinlösung (2 g 8-Hydroxychinaldin + 4 ml Eisessig in 200 ml). Danach stellt man mit 2 n Ammoniaklösung auf p_H 8,0 + 0,2 ein und ergänzt das Volumen auf etwa 50 ml. Nach halbstündigem Stehen schüttelt man 1 min lang mit genau 10,0 ml gereinigtem Chloroform, läßt die Chloroformphase in eine braune Flasche ab, die 1 g wasserfreies Natriumsulfat enthält und schüttelt kurz. Dann mißt man die Extinktion dieses Extraktes bei

[1] Bull. chem. Soc. Japan **29**, 71—75 (1956). Ritsumeikan Univ. Kyoto (Japan).

[2] Motojima, K., Bull. chem. Soc. Japan. **29**, 29—32 (1956); vgl. diese Z. **155**, 353 (1957).

380 mμ gegen eine Blindlösung. Den Berylliumgehalt ermittelt man mit einer in analoger Weise aufgestellten Eichkurve. — b) *Be neben Fe.* Man verfährt wie unter a) beschrieben, mißt aber die Extinktionen bei 380 mμ und bei 580 mμ. Für den Be-Gehalt gilt dann

$$C_{Be} = \frac{\alpha_{580}^{Fe} \cdot E_{380} - \alpha_{380}^{Fe} \cdot E_{580}}{\alpha_{380}^{Be} \cdot \alpha_{580}^{Fe}}.$$

Darin sind α_{λ}^{Me} die speziellen Extinktionskoeffizienten und E_{λ} die Extinktionsmeßwerte. Bei Verwendung eines BECKMAN-DU-Spektralphotometers mit 1 cm-Küvetten fanden die Verff. unter den vorstehenden Reaktionsbedingungen $\alpha_{380}^{Fe} = 0{,}0098$; $\alpha_{580}^{Fe} = 0{,}0085$; $\alpha_{380}^{Be} = 0{,}0352$. Bei Vorlage von 5—30 μg Be und 10 bis 25 μg Fe liegen die gefundenen Abweichungen zwischen — 1,1 und + 0,6 μg Be.

H. SPECKER

K. MOTOJIMA[1] beschreibt auch eine *fluorimetrische Methode zur Bestimmung von Beryllium* auf Grund der Reaktion mit 8-*Hydroxychinaldin*. 0,3—3 μg Be in 40 ml Lösung können ohne Schwierigkeit erfaßt werden. Alle Fremdionen, die bei dem spektrophotometrischen Verfahren[2] stören, beeinträchtigen die Be-Bestimmung auch hier, doch sind bis zu 10 μg Al zulässig. — *Ausführung.* Die Messungen des gelblichgrün fluorescierenden Komplexes erfolgen mit dem Beckman DU-Spektralphotometer mit Primärfilter für 360 mμ, Sekundärfilter durchlässig für Wellenlängen über 430 mμ und Wolframlampe als Lichtquelle. Chininsulfatlösung in 0,1 n Schwefelsäure (1 mμ Chininsulfat/ml) dient als Standard. *Verfahren:* Ungefähr 35 ml der schwachsauren Berylliumlösung werden mit 5 ml 10%iger Ammoniumchloridlösung und 2 m l8-Hydroxychinaldinlösung[2] versetzt und auf p_H 8 mit 2 n Ammoniaklösung eingestellt. Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 50 ml extrahiert man wie früher beschrieben[2] mit 10 ml Chloroform und trocknet die Chloroformlösung mit Natriumsulfat. Hierauf wird die Fluorescenzintensität gegen Chloroform als Blindwert und unter Verwendung der Einstellung 100 oder 50 für die Chininsulfatlösung gemessen. Die Eichkurve ist linear für Berylliumgehalte von 0—3 μg Be.

J. EISENBRAND

Erdalkalimetalle. F. H. POLLARD und J. V. MARTIN[3] berichten über die *spektralphotometrische Bestimmung der Erdalkalien mit Murexid, Eriochromschwarz T und mit o-Kresolphthaleinkomplexon.* Calcium (0—1,2 bzw. 0—3,5 μg/ml) und Strontium (0—10 μg/ml) können bei p_H 11,3 mit Murexid bestimmt werden. Bei diesem p_H-Wert zersetzt sich das Murexid langsam, deshalb müssen die angegebenen Standardbedingungen genau eingehalten werden. — *Arbeitsvorschrift.* Bestimmungen mit *Murexid bzw. Eriochromschwarz T. Calcium.* Man versetzt die Probenlösung in einem 100 ml-Meßkolben mit soviel 0,1 n Natronlauge, daß eine Endalkalität von 0,002 n entsprechend p_H 11,3 erreicht wird. Dann verdünnt man sie auf ziemlich genau 90 ml (75 ml). Ebenso bereitet man eine (Ca-freie) Blindprobe vor. Darauf überschichtet man beide Lösungen vorsichtig mit je 10 ml (25 ml) einer täglich frisch bereiteten 0,016%igen Lösung von Murexid in wäßrigem Äthanol (Murexid in 30 Vol Tln. Wasser lösen, filtrieren, dann 70 Vol Tle. Äthanol zufügen), ergänzt die Volumina mit wenigen Tropfen Wasser zu 100 ml und schüttelt beide Lösungen gleichzeitig genau 5 min lang. Unmittelbar anschließend mißt man die Extinktion gegen die Blindlösung bei 506 mμ. Das Beersche Gesetz ist mit 10 ml Murexidlösung bis zu Konzentrationen von 1,2 μg Ca/ml, mit 25 ml Murexidlösung bis 3,5 μg Ca/ml erfüllt. Für die Steigung der Eichkurve gelten die Werte $\Delta E/\Delta C = 0{,}309$ [μg^{-1} · ml] (10 ml Murexidlösung) bzw. 0,325 (25 ml Murexidlösung). —

[1] Bull. chem. Soc. Japan **29**, 75—77 (1956). Ritsumeikan Univ., Kyoto (Japan).
[2] Vgl. das vorstehende Referat.
[3] Analyst **81**, 348—353 (1956). Univ. Bristol (England).

Strontium. Hier gilt die beim Calcium angegebene Arbeitsvorschrift, jedoch sind jeweils 25 ml einer 0,025%igen Murexidlösung zuzusetzen. Die bei 515 mμ gemessenen Extinktionen erfüllen das Beersche Gesetz bis zu Gehalten von 10 μg Sr/ml; $\Delta E/\Delta C = 0{,}0792$ [$\mu g^{-1} \cdot ml$]. — *Magnesium* kann in Gehalten von 0—1 μg/ml mit Eriochromschwarz T bei p_H 10,15 bestimmt werden. In einem 100 ml-Meßkolben gibt man zur Probenlösung 25 ml Pufferlösung A [0,75%ige Lösung von NH_4Cl in einem Gemisch von 5 Vol-Tln. konz. NH_3-Lösung (D 0,880) + 95 Vol-Tln. Wasser]. Dann verdünnt man auf nicht ganz 90 ml, gibt 10 ml einer 0,1%igen methanolischen Lösung von Eriochromschwarz T vorsichtig hinzu, ergänzt zu 100 ml und mißt nach kurzem Schütteln die Extinktion bei 520 mμ gegen eine gleichzeitig hergestellte Blindprobe. Die Steigung der Eichkurve beträgt $\Delta E/\Delta C = 0{,}888$ [$\mu g^{-1} \cdot ml$]. — Mit *o-Kresolphthaleinkomplexon („Phthaleinkomplexon[1]")* können Calcium, Strontium und Barium in empfindlicher Reaktion bestimmt werden. Die Absorptionsspektren der Metallchelate unterscheiden sich von dem der Reagenslösung nur durch die Höhe der Absorptionsbanden; alle Extinktionsmessungen werden bei 575 mμ ausgeführt. Es müssen streng reproduzierbare Bedingungen eingehalten werden. — *Calcium.* Die Calciumlösung wird in einem 100 ml-Meßkolben mit 25 ml Pufferlösung A (s. o.) versetzt und auf knapp 90 ml verdünnt (p_H 10,15), dann mit 10 ml einer 0,03%igen Lösung von o-Kresolphthaleinkomplexon in einer Mischung von 28 Vol-Tln. Pufferlösung A und 72 Vol-Tln. Wasser versetzt und zu 100,0 ml ergänzt. Übermäßiges Schütteln ist zu vermeiden. Man mißt die Extinktion sofort gegen eine Blindprobe. Die Eichkurve ist leicht gegen die Konzentrationsachse gekrümmt. — *Strontium.* Man verfährt wie beim Calcium, benutzt aber die Pufferlösung B (0,24%ige Lösung von NH_4Cl in verd. [s. o.] NH_3-Lösung) und eine 0,1%ige Lösung von o-Kresolphthaleinkomplexon in einer Mischung von 28 Vol-Tln. Pufferlösung B und 72 Vol-Tln. Wasser (p_H 10,6). Die Eichkurve ist für Gehalte von 0—2,8 μg Sr/ml linear; $\Delta E/\Delta C = 0{,}373$ [$\mu g^{-1} \cdot ml$]. — *Barium* wird nach der für Ca und Sr angegebenen Vorschrift bei p_H 11,3 bestimmt. Deshalb benutzt man an Stelle der Pufferlösung verd. NH_3-Lösung (s. o.), die zur auf 50 ml verdünnten Probenlösung gegeben wird. Als Reagens dient eine 0,1%ige Lösung von o-Kresolphthaleinkomplexon in einer Mischung aus 28 Vol-Tln. verd. NH_3-Lösung und 72 Vol.-Tln. Wasser. Die Extinktion muß möglichst rasch nach dem NH_3-Zusatz gemessen werden. Übermäßiges Schütteln der Lösung ist zu vermeiden. Das Beersche Gesetz ist für Ba-Gehalte von 0—5 μg/ml erfüllt; $\Delta E/\Delta C = 0{,}239$ [$\mu g^{-1} \cdot ml$]. – Die beschriebenen Verfahren erlauben die Bestimmung der Erdalkalien in den genannten Grenzen mit einem Fehler von ± 10%. Sie können im Anschluß an chromatographische Trennungen angewendet werden.

Zur quantitativen, papierchromatographischen Trennung der Erdalkalien in Mengen von je 5—10 μg empfehlen F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und J. V. Martin[2] ein Laufmittel aus 50 ml Methanol, 30 ml Isopropanol, 2 ml Ameisensäure, 15 ml Wasser und 2,5 g Ammoniumformiat. Die Verff. arbeiten absteigend auf Whatman Nr. 1-Papier bei höchstens 18° C in einer Kammer, deren Atmosphäre mindestens während 6 Std mit den Laufmitteldämpfen gesättigt wurde. Unter diesen Bedingungen werden folgende R_f-Werte gemessen: Ba 0,30, Sr 0,45, Ca 0,60 und Mg 0,75. Zur Trennung von Be und Mg kann z. B. ein Laufmittel aus 35 ml Methanol, 45 ml Isopropanol, 2 ml Ameisensäure, 15 ml Wasser und 2,5 g Ammoniumformiat verwendet werden. Während des Chromatographierens entmischt das Laufmittel

[1] Anderegg, G., H. Flaschka, R. Sallmann und G. Schwarzenbach: Helv. chim. Acta **37**, 113 (1954); vgl. diese Z. **143**, 297 (1954).

[2] Analyst **81**, 353—358 (1956). Univ. Bristol (England).

sich teilweise: eine an Ameisensäure reichere Zone läuft voran. Die Verff. setzen stets je zwei Chromatogramme an (geschlitzte Papierstreifen), von denen eines zur Fixierung der Substanzflecke dient. Ba und Sr werden mit Natriumrhodizonat (0,1%ige wäßrige Lösung), Ca mit Pyrogallol-4-carbonsäure, Mg und Be mit 8-Oxychinolin (0,5%ige Lösung in 60%igem Äthanol) identifiziert. Auf *vorgereinigten* Papieren können sämtliche Erdalkalien mit 8-Oxychinolin im UV-Licht identifiziert werden. Der zweite Streifen dient zur quantitativen Bestimmung der Erdalkalien. Dazu müssen dem Papier durch mindestens fünftägige Behandlung mit Salzsäure (1:5) und Waschen mit Wasser die störenden Aschenbestandteile entzogen werden. Aus den einzelnen Abschnitten der fertigen Chromatogramme, in denen die Erdalkalien ggf. dadurch angereichert werden, daß man die untere Hälfte des Papieres schmaler zuschneidet, können die einzelnen Elemente in verschiedener Weise extrahiert werden: *1. Calcium und Magnesium.* Die zerkleinerten Abschnitte werden in einem Erlenmeyer-Kolben zuerst 2 Std mit 15 ml 1%iger Ameisensäure, danach dreimal je 10 min lang mit je 15 ml Wasser ausgelaugt. Die vereinigten Flüssigkeiten werden eingeengt, hierauf in einem Platintiegel mittels UR-Strahler zur Trockne gedampft. Die organischen Beimengungen (Cellulose) werden über kleiner Flamme sehr vorsichtig verascht (bei zu starker Hitze bleiben unlösliche Rückstände). Den Rückstand nimmt man mit einer ausreichenden Menge 0,01 n Salzsäure auf und überführt ihn nach 15 min quantitativ in einen Meßkolben. — *2. Magnesium, Calcium, Strontium.* Die einzelnen Abschnitte der Chromatogramme werden zusammengefaltet, in Pt-Tiegeln vorsichtig verascht, die Rückstände mit 0,01 n Salzsäure aufgenommen und in Meßkolben übergeführt. — 3. *Barium* wird zunächst nach Vorschrift 1 ausgelaugt. Die vereinigten Flüssigkeiten werden über eine Glasfritte filtriert, stark eingeengt und im Pt-Tiegel mittels UR-Strahler zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und nach 15 min in einen Meßkolben übergeführt. — Die spektralphotometrischen Bestimmungen werden nach den Vorschriften des vorstehenden Referates vorgenommen. Die Ergebnisse schwanken etwas; Blindwertkorrekturen liefern aber keine besseren Resultate, weil das chromatographische Verhalten der Verunreinigungen im Papier nur schwer zu übersehen ist. Magnesium wandert unabhängig vom Calcium. Mengen von mehr als 20 μg Mg (mehr als 10 μg auf gereinigtem Papier) können von über 500fachen Ca-Überschüssen getrennt und mit einem Fehler von $\pm$ 2% bestimmt werden. Ca wird von großen Mengen Sr ($>$ 500 μg) gestört. Das Verfahren wurde bei der Analyse von Dolomit und Kalkstein erprobt. Die Resultate stimmen mit denjenigen chemischer Analysen gut überein. Größere Substanzmengen (5—10 mg) können mit den oben angegebenen Lösungsmitteln mit gutem Erfolg an einer Cellulosesäule (100 $\times$ 1,4 cm) getrennt werden. Die Trennung des Ca von Mg ist hierbei allerdings unvollständig.

H. Specker

Über die turbidimetrische Bestimmung von Barium als Sulfat stellt M. Grat-Cabanac[1] einige Versuche an. Danach ist Gelatine als Schutzkolloid besser geeignet als Teepol. 4—6,5 mg Ba lassen sich in 10 ml Lösung, die 0,1% Gelatine enthält, gut turbidimetrisch bestimmen. Als Fällungslösung dient eine Na_2SO_4-Lösung von 20 mg Na_2SO_4/ml. Die für die Messung beste Wellenlänge des Lichtes ist 495 mμ, da man bei ihr die steilste Konzentrations-Durchlässigkeitskurve erhält.

H. Kurtenacker

Cadmium. A. D. Despiller, M. A. Gurinovič und Ju. N. Anisimova[2] schlagen zum Cadmiumnachweis im Gang der qualitativen Analyse vor, das störende

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 58—61 (1956). Fac. Sci. Toulouse (Frankr.).

[2] Ž. anal. Chim. **11**, 505—507 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Inst., Winniza.

Kupfer mit Aluminium metallisch abzuscheiden. Aluminium hat gegenüber dem sonst empfohlenen Eisen den Vorzug, daß es den Cd-Nachweis als Sulfid nicht behindert, während das mitunter ebenfalls empfohlene Zink den Nachteil hat, außer Kupfer auch Cadmium auszuscheiden, so daß dieses dem Nachweis oft entgeht. Zur Abscheidung mit Aluminium säuert man die ammoniakalische Cu-Cd-Lösung am besten mit Schwefelsäure an, doch ist auch Salpetersäure anwendbar, während der Cd-Nachweis in salzsaurer Lösung weniger empfindlich ist. Metallisches Al kann nach längerer Einwirkung Spuren von Cd ausscheiden. Man läßt das Al deshalb nur einige Minuten auf die saure Lösung unter Erwärmen einwirken, bis die blaue Cu-Farbe verschwunden ist. Dann weist man im Filtrat das Cd mit Na_2S nach.

M. P. Babkin[1] gründet den *Nachweis von Cadmium neben Kupfer* auf das Verhalten der Oxalate der beiden Metalle. Die Prüflösung wird mit einem Überschuß an gesättigter Ammoniumoxalatlösung versetzt, bis das anfänglich ausfallende Cu-Oxalat sich wieder als $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ gelöst hat. Der weiße Niederschlag des Cd-Oxalats wird abfiltriert, 1—2mal mit Wasser gewaschen und dann mit Na_2S-Lösung in das gelborange CdS übergeführt. — Im systematischen qualitativen Analysengang wird die Lösung der Ammoniakate von Cu und Cd trockengedampft, der Rückstand wird in konz. Salzsäure gelöst, nach Abdampfen der Salzsäure in Wasser gelöst, dann wird zentrifugiert und zur Lösung tropfenweise gesätt. Ammoniumoxalatlösung bis zum Übergang der blauen Färbung in Blaßhimmelblau zugefügt. Nach der Filtration wird das Cd-Oxalat mit Na_2S in CdS verwandelt. Bei geringem Cd-Gehalt soll vor der Filtration der Oxalate 10 min gewartet werden. Man kann noch 0,5 mg Cd neben 20fachem Cu-Überschuß nachweisen. A. v. Wilpert

Quecksilber. Die recht einfache Bestimmungsmethode des Quecksilbers mit Säure-Base-Indicatoren, die aber wenig befriedigende Werte liefert, wird von S. Hirano und M. Suzuki[2] auf ihre Fehlerquellen untersucht. Gute Ergebnisse können erzielt werden, wenn vor der Titration das Kohlendioxyd ausgetrieben und das Aceton erst nach der Ausfällung von Hg zugegeben wird. Die Reaktion verläuft nach den Gleichungen: $3\,Hg^{2+} + 6\,OH^- + 2\,(CH_3)_2CO = 3\,HgO \cdot 2\,(CH_3)_2CO + 3\,H_2O$ und $3\,HgO \cdot 2\,(CH_3)_2CO + 12\,J^- + 3\,H_2O = 3\,HgJ_4^{2-} + 6\,OH^- + 2\,(CH_3)_2CO$. Die durch KJ freigesetzten OH^--Ionen können dann mit 0,1—0,02 n H_2SO_4 titriert werden. Geringe Mengen von Al, Mn, Fe, Bi und ebenso Cl^- stören bei genügender Verdünnung nicht, wohl aber stören Zn und Cd. Kupfer kann durch Weinsäure maskiert werden. Das Verfahren dient zur Bestimmung von mg-Mengen Hg in den Schlämmen der Zellen bei der Alkalichloridelektrolyse. Die Fehler betragen etwa 0 bis + 0,3 mg Hg. G. Denk

Titrationsmethoden von Quecksilber und Cadmium mit Thioharnstofflösung (Thiocarbamidometrie) werden von K. B. Jacimirskij und A. A. Astaševa[3] beschrieben. Die Quecksilbermethode kann umgekehrt auch zur *Bestimmung von Thioharnstoff* dienen. — *Bestimmung von Quecksilber und Thioharnstoff.* Man titriert am besten die Thioharnstofflösung mit $Hg(NO_3)_2$-Lösung, obzwar auch die umgekehrte Titration durchführbar ist. Es entsteht ein Kation $[Hg(CSN_2H_4)_2]^{2+}$. Ein abgemessenes Volumen (10—25 ml) der 0,025—0,2 m Thioharnstofflösung wird mit 15—20 Tropfen alkohol. gesättigter Diphenylcarbazidlösung oder 10 Tropfen

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 503—504 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Donetz-Industrie-Inst.

[2] Jap. Analyst **5**, 375—378 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Nagoya (Japan).

[3] Ž. anal. Chim. **11**, 442—446 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem.-technolog. Inst. Iwanowo.

einer gleichen Lösung von β-Nitroso-α-naphthol versetzt, auf 100—150 ml verdünnt und mit 0,025—0,1 m $Hg(NO_3)_2$-Lösung bis zur blauvioletten (Diphenylcarbazid) oder gelborange Färbung titriert (β-Nitroso-α-naphthol). Die mittlere quadratische Abweichung beträgt 0,2—0,3% (Diphenylcarbazid) bzw. 0,1—0,2% (Nitrosonaphthol). Diphenylcarbazid verträgt keine hohe Acidität (am besten titriert man bei p_H 2), Nitrosonaphthol kann bis p_H 0 verwendet werden. Die Kationen Ag, Cd, Pb, Zn, Ni, Mn, Mg, NH_4, die Anionen Acetat, Sulfat, Nitrat, Phosphat stören bei der Bestimmung von Thioharnstoff und Hg nicht. — *Bei der Bestimmung des Cadmiums* wird ein schwerlösliches Pikrat des Cadmiumthioharnstoff-Komplexkations von der Zusammensetzung $[Cd(CSN_2H_4)_4](C_6H_2N_3O_7)_2$ abgeschieden[1]: 20 ml der Cd-Salzlösung werden mit 20 ml 0,25 m Thioharnstofflösung und 30—40 ml gesättigter Pikrinsäurelösung versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Nach 15—20 min wird filtriert und ein aliquoter Teil (20 ml) des Filtrats wird mit 0,025—0,05 m $Hg(NO_3)_2$-Lösung in Anwesenheit von Diphenylcarbazid als Indicator titriert. Die Abweichungen vom Sollwert betragen 0,1—0,3%. Es stören: Hg, Bi, Ag, Cu, Tl, große Pb-Mengen, die alle ähnliche Niederschläge bilden[2]. Große (bis 1000fache) Zn-Mengen stören nicht, verlangsamen jedoch die Cd-Ausfällung bis auf 1 Tag. Oxydierende Ionen, die den Thioharnstoff zersetzen, stören gleichfalls.

Eine photonephelometrische Methode zur Bestimmung von Sublimat hat S. I. Kasjanenko[2] ausgearbeitet. Man versetzt die 0,3—0,8 μg $HgCl_2$/ml enthaltende auf etwa 50 ml verdünnte Lösung mit 0,95 mg Urotropin und 0,05 mg Kaliumjodid (das sind die optimalen Mengen) und mißt in einem Differentialnephelometer (Galvanometer-Empfindlichkeit $1{,}0 \cdot 10^{-8}$ A). Die Eichkurve ist im Bereich 0,5 bis 0,8 μg $HgCl_2$/ml eine Gerade. Der Analysenfehler beträgt ± 1,5%. Kleinste nachweisbare Menge ist 0,2 μg Hg/ml. Es wurden 1250 Bestimmungen nach diesem Verfahren durchgeführt. A. v. Wilpert

Aluminium. Die bei der Aluminiumbestimmung mit Aluminon störenden Ionen Mn^{VII}, Cr^{VI}, V^{V}, Mo^{VI}, Cu^{II}, Zn, Cd, Fe^{II}, Fe^{III}, Zr^{IV}, U^{VI}, Sn^{II}, Sn^{IV}, Co^{II}, Sb^{III}, Sb^{V}, W^{VI} und Tc^{VII} kann man nach einer Vorschrift von A. D. Horton und P. F. Thomason[3] weitgehend, zum Teil sogar quantitativ vom Aluminium trennen, indem man die 9n salzsaure Analysenlösung eine mit dem stark basischen Anionenaustauscher Dowex-1 in der Chloridform beschickte Säule von hinreichenden Abmessungen passieren läßt. Die genannten Ionen werden dabei zurückgehalten; in das Eluat gehen außer Aluminium die Ionen der dreiwertigen Seltenen Erden, Mn^{II}, V^{IV}, Cr^{III}, Ni^{II}, Ti^{III}, Ti^{IV}, Pb und Th, ferner Be und Mg. Diese beiden stören die Aluminiumbestimmung nicht. Titan stört nicht, sofern seine Menge die des Al nicht übersteigt. Mn^{II} ist bis zu 25fachem Überschuß zulässig. Chrom wird vor der Abtrennung mit Perchlorsäure zum Chromat oxydiert und bleibt dann im Austauscher zurück. Nickel kann mit Pyridin maskiert werden. Beryllium, Thorium und die Seltenen Erden kommen in Kupfer-Aluminium-, Uran-Aluminium- und Zinn-Blei-Legierungen, in Eisen und rostfreiem Stahl in der Regel nicht vor. Blei wird mit dem gleichen Austauscher aus 2n Salzsäure adsorbiert. — *Arbeitsvorschrift.* Ein aliquoter Teil der 9n salzsauren Probenlösung wird auf die Säule gegeben, die zuvor mit etwa 4,5 ml des feuchten, mit 9n Salzsäure gewaschenen Harzes beschickt wurde; anschließend läßt man noch 15 ml 9n Salzsäure nachfließen. Man fängt das

[1] Jacimirskij, K. B., u. A. A. Astaševa: Ž. anal. Chim. 7, 43 (1952); vgl. diese Z. 138, 432 (1953).

[2] Ž. anal. Chim. 11, 500—502 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Pharmazeut. Inst., Pjatigorsk.

[3] Analyt. Chemistry 28, 1326—1328 (1956). Nation. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

Eluat (etwa 1 ml/min) in einem 50 ml-Meßkolben auf, dampft vorsichtig zur Trockne und fügt nach Abkühlung Salzsäure und Pyridin zur Maskierung des Nickels hinzu. Die notwendigen Mengen sind der Tab. 1 zu entnehmen. Dann versetzt man mit 15 ml Aluminon-Pufferlösung[1], erhitzt 5 min lang im siedenden Wasserbad und mißt die Extinktion bei 525 mμ gegen Wasser. Enthält die Probenlösung merkliche Mengen Blei, dann verdünnt man das 9n salzsaure Eluat mit Wasser, bis es 2n salzsauer ist, schickt es über eine zweite, mit 2n Salzsäure befeuchtete Säule, wäscht mit 15 ml 2n Salzsäure nach und dampft zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit der nötigen Menge Salzsäure (s. Tabelle) auf, überführt die Lösung in einen 50 ml-Meßkolben und verfährt weiter, wie oben beschrieben. — Das Verfahren wurde an einem Ni-Mo-Stahl und an einer Mn-Al-Bronze (NBS-Proben) geprüft. Die Abweichungen sind klein. — Für die optischen Messungen wird ein Beckman-Spektralphotometer Modell B verwendet. H. Specker

Tabelle 1

Ni-Gehalt (mg)	Zusätze (ml) von	
	11,7 n HCl	11,9 n Pyridin
0 —0,75	0,25	0,40
0,75— 2,5	0,50	0,65
2,5 — 7,5	1,00	1,15
7,5 —12,5	2,00	2,15
12,5 —17,5	3,00	3,15
17,5 —22,5	4,00	4,15
22,5 —27,5	5,00	5,15

Über die Trennung von Aluminium und Zirkonium aus sauren Lösungen durch Ionenaustausch haben Ju. I. Usatenko und L. I. Gurejeva[2] vergleichende Versuche mit 5 Kationenaustauschern (Sulfokohle, Wofatit R, Kationite KU I, SBSR, MSF I) in der H^+-Form angestellt. 60—65 ml der Austauscher wurden über Wattepfropfen in Büretten eingefüllt. Die zu prüfenden salzsauren Al- und Zr-Lösungen flossen mit der Geschwindigkeit 5 ml/min durch die Säulen. Im Filtrat wurde Al amperometrisch titriert, sodann Zr mit Salzsäure (1:4) ausgelaugt und gewichtsanalytisch bestimmt. Dabei zeigte es sich, daß der Austauscher KU I das Zirkonium noch aus 1,5 n salzsaurer Lösung adsorbiert, während Wofatit R unter denselben Bedingungen nur eine 0,75 n-Acidität zuläßt. Für die anderen Austauscher gelten zwischenliegende Maximalwerte der Acidität. Aluminium wird nur bei bedeutend niedrigeren Werten (maximal 0,75 n) völlig absorbiert. Trennungen beider Ionen wurden besonders mit den Austauschern KU I und Sulfokohle durchgeführt. Der zweite Austauscher erwies sich als besser geeignet, da sich das Aluminium aus der Säule leichter auswaschen läßt. Die Salzsäurekonzentration für die Trennung muß zwischen 0,25 n und 1,0 n liegen. Die Ergebnisse stimmen bei Anwendung von 40—80 mg Zr und 10—62 mg Al im Mittel auf $\pm$ 0,5 mg bei Zr und $\pm$ 0,3 mg bei Al mit den Sollwerten überein. A. v. Wilpert

Titration von Cyanidion mit Nickelsalzlösung. J. Vřešťál und J. Havíř[3] empfehlen diese Titration mit Brenzcatechinviolett als Indicator durchzuführen, weil der Farbumschlag im Äquivalenzpunkt schärfer sei als mit dem früher[4] vorgeschlagenen Murexidindicator. Da Brenzcatechinviolett in stärker alkalischer Lösung rasch zerfällt, darf die Titration allerdings nur in schwach ammoniakalischem

[1] Luke, C. L., and K. C. Braun: Analyt. Chemistry **24**, 1120 (1952); vgl. diese Z. **140**, 307 (1953).

[2] Zavodskaja Laborat. **22**, 781—783 (1956) [Russisch]. Chem.-technolog. Inst., Dnepropetrowsk.

[3] Chem. Listy **50**, 1321—1323 (1956) [Tschechisch]. Militärtechn. Akad. Brno (Brünn) (ČSR).

[4] Huditz, F., u. H. Flaschka: diese Z. **136**, 185 (1952); **137**, 104 (1952).

Medium erfolgen und dies hat den Nachteil, daß besonders bei länger dauernder Titration (15 min) beträchtliche Verluste (10%) durch Entweichen von Cyanwasserstoff entstehen können. Die Verluste werden vermieden, wenn man einen enghalsigen Erlenmeyer-Kolben als Titrationsgefäß anwendet, die zu titrierende Lösung mit Benzol oder Toluol überschichtet und möglichst rasch titriert. Man erhält dann nur Abweichungen von etwa $\pm$ 0,1 bis $\pm$ 0,2 mg CN^- vom Sollwert. Cl^-, CO_3^{2-} und PO_4^{3-} stören nicht. — *Ausführung.* Man verdünnt die Cyanidlösung auf etwa 100 ml, versetzt mit 5 ml Pufferlösung (80 g NH_4NO_3 + 350 ml 25%ige NH_3-Lösung im Liter) und 5 Tr. 0,1%iger wäßriger Brenzcatechinviolettlösung und titriert rasch mit 0,03 m Nickelnitratlösung bis zum Farbumschlag von Violett nach deutlich Blau. Der Farbumschlag ist auch noch bei Anwendung von 0,01 m Maßlösung gut zu erkennen. A. Kurtenacker

Kieselsäuren. H. Baumann[1] berichtet über Versuche zur chromatographischen Trennung von Oligokieselsäuren. Nach Auftragen der 0,01 ml großen Probe in Citrat- oder Acetat-Pufferlösung von p_H 3 auf Schl. & Sch.-Papier Nr. 2043b wird, *ohne* daß der Auftragsfleck trocknen darf, absteigend mit einem Gemisch aus Isopropanol-Wasser-Eisessig (20:5:2) entwickelt. An Proben von $Si(OCH_3)_4$ sind durch Chromatographie nach verschieden langen Aufbewahrungszeiten der wäßrigen Lösungen (5 mg SiO_2 je Milliliter) vier unterschiedliche Fraktionen feststellbar. Die α-Fraktion, als Monokieselsäure anzusprechen, wandert mit $R_f = 0{,}75$, die höher molekularen Fraktionen β — δ wandern schneller. Das Stabilitätsmaximum der letzteren liegt bei niedrigerem p_H-Wert, denn bei $p_H = 2$ wird fast sämtliche Kieselsäure als β-Fraktion gefunden. In neutraler oder schwach alkalischer Lösung verläuft äußerst schnelle Kondensation. Die Identifizierung erfolgt durch Besprühen des getrockneten Chromatogramms mit einer auf p_H 1,5 (Sulfat) gepufferten Ammoniummolybdatlösung und Aufbewahren in feuchter Atmosphäre über Nacht. Höher molekulare Kieselsäuren müssen durch Besprühen mit Natronlauge oder Sodalösung hydrolysiert werden. Der gelbe Molybdat-Komplex wird im UV-Licht oder nach Reduktion mit Hydrazinsulfat und Entwickeln mit Ammoniak deutlich sichtbar. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 0,2 μg SiO_2/ml. K. Cruse

Germanium. S. K. Dhar[2] hat die polarographische Bestimmung des Germaniums durch Reduktion von Germaniumsäure in Boratpufferlösung untersucht und festgestellt, daß die Analyse von etwa 10^{-4} m Lösungen (bei 30° C) bei p_H-Werten zwischen 6,6 und 6,8 und mit KCl als Leitsalz (0,1—0,5 m) gelingt, wenn sämtliche Versuchsbedingungen sorgfältig reproduziert werden. Untersuchungen über die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials und der Diffusionsstromkonstante vom p_H-Wert (zwischen 6 und 12) und von der Leitsalzkonzentration lassen darauf schließen, daß in der 4-Elektronenreduktion zum Metall gegebenenfalls nur Teile des Germaniumgehaltes erfaßt werden, da auch Polymerisations- und Depolymerisations-Gleichgewichte nicht reduzierbarer Germaniumsäuren vorliegen können. K. Cruse

Zinn. J. R. A. Anderson und S. L. Lowy[3] beschreiben ein fluorimetrisches Bestimmungsverfahren von Zinn, das auf der bereits früher[4] veröffentlichten spezifischen Nachweisreaktion des zweiwertigen Zinns mit 6-Nitro-2-naphtylamino-

[1] Naturwissenschaften **43**, 300—301 (1956). Silikoseforschungsinstitut, Bochum.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 91—96 (1956). Nat. Chemical Lab. of India, Poona (Indien).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 246—253 (1956). N.S.W. Univ. of Technology, Sydney (Australien).

[4] Anderson, J. R. A., and J. L. Garnett: Anal. chim. Acta **8**, 393 (1953); vgl. diese Z. **145**, 210 (1955).

8-sulfosäure (NNS) als Reagens beruht. Die Säure gibt mit Sn^{II} eine blaue Fluorescenz, die am stärksten ist, wenn man das Ammoniumsalz herstellt und mit überschüssigem Ammoniak auf p_H 10,5—10,8 einstellt. Im Konzentrationsbereich 0—0,20 mg Sn/100 ml besteht lineare Beziehung zwischen der Konzentration und der Intensität der Fluorescenz. Darüber hinaus nimmt die Fluorescenz weniger zu als die Konzentration und über 0,7 mg Sn bleibt die Fluorescenz unverändert. Da viele Metalle stören, muß das Zinn vor der Bestimmung isoliert werden. — *Zinnbestimmung in Kupferlegierungen.* Man löst eine etwa 10 mg Sn entsprechende Menge der Legierung in 5 ml konz. Salpetersäure, verdampft zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 5 ml Salpetersäure + 25 ml heißem Wasser auf, zentrifugiert bei 90° C und wäscht den Niederschlag 3 mal mit je 5 ml 1%iger NH_4NO_3-Lösung. Hierauf versetzt man die Metazinnsäure mit 1 g Weinsäure und erhitzt mit 10 ml 5 n Salzsäure unter Durchleitung von CO_2 vorsichtig so lange, bis die Metazinnsäure sich löst. Nach dem Abkühlen gibt man 1 ml gesätt. wäßrige Quecksilberchloridlösung und 1 ml 30%ige unterphosphorige Säure zu, erhitzt bis der Niederschlag sich zusammenballt, versetzt mit 30 ml 5 n Ammoniaklösung, kühlt und fügt 10 ml der 0,1%igen wäßrigen Lösung von NNS hinzu. Man läßt 2 Std stehen, füllt auf 1000 ml auf, verdünnt 10 ml dieser Lösung nach Zusatz von 10 ml 5 n Ammoniaklösung mit Wasser auf 100 ml und mißt die Fluorescenz gegen Zinn-Standardlösungen, welche aus Lösungen von 1 mg Zinn/ml durch mehrfaches Verdünnen hergestellt werden und welche 0,04—0,3 mg Zinn in 100 ml enthalten. Den Standard mit 0,3 ml stellt man im Fluorimeter auf die Zahl 100%. Eine Eichkurve dient zur Auswertung. Zur Messung wurde verwendet ein Hilger-Ultraviolettphotometer mit Fluorescenzeinrichtung und folgendem Filtersatz: H 556001 Wood-Glas No. OXI; H. 730.004 Yellow-Filter-Chance No. UY 18 und H. 730.005 Pale Yellow-Gelatine-Filter Wratten Nr. 2 A. — Beleganalysen von Legierungen mit 1 bis 2% Sn zeigen Abweichungen bis zu 0,03% vom Sollwert. J. Eisenbrand

Die Fällung von Bleichromat aus homogener Lösung führen W. A. Hoffman und W. W. Brandt[1] in Chrom(III)-salzhaltiger Lösung durch langsame Oxydation mit Bromat durch. Dabei entstehen große, sehr reine, gut filtrierbare $PbCrO_4$-Kristalle. Da als 1. Reduktionsprodukt Bromid auftritt, müssen Ag^+-Ionen abwesend sein. Acetat stört nur als fast gesättigte Na-Acetatlösung. Größere Mengen NH_4^+ verhindern die Chromatbildung. Sie werden durch Bromat langsam zu Stickstoff oxydiert. — *Arbeitsweise. Bestimmung von Blei.* Man neutralisiert eine Lösung von 0,1—0,2 g Pb mit Natronlauge bis zur beginnenden Niederschlagsbildung, fügt 10 ml Acetatpuffer (6 mol an Essigsäure und 0,6 mol an Na-Acetat), 10 ml 2,4%ige $Cr(NO_3)_3$-Lösung und 10 ml 2%ige $KBrO_3$-Lösung hinzu und erhitzt auf 90—95° C. Nach 0,5—0,75 Std ist die Fällung vollständig, wie an der klaren überstehenden Flüssigkeit zu ersehen ist. Man kühlt, filtriert, wäscht mit 0,1%iger Salpetersäure, trocknet bei 120° C und wägt. — *Bestimmung von Chrom.* Man neutralisiert eine etwa 0,05 g Cr enthaltende Lösung bis zur beginnenden Niederschlagsbildung mit Natronlauge, fügt 10 ml Acetatpuffer, 10 ml 3,5%ige $Pb(NO_3)_2$-Lösung und 10 ml $KBrO_3$-Lösung hinzu und verfährt wie bei der Pb-Bestimmung. Hildegard Pluskal

Titan. Die Bestimmung von Titan mit Kupferron gelingt nach A. K. Majumdar und J. B. R. Chowdhury[2] in Gegenwart zahlreicher Elemente (Zr^{4+}, Th^{4+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Seltene Erden, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Alkalimetalle, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, VO_4^{3-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, $B_4O_7^{2-}$), wenn man Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) als maskierendes Reagens zufügt. Die Trennungen sollen bei p_H 4,3—7,0 ausgeführt werden. Zinn (II und IV),

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1487—1489 (1956). Purdue Univ., Lafayette. Ind. (USA).
[2] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **15**, 105—108 (1956). Jadavpur Univ., Calcutta.

Uran (IV und VI), Beryllium und Phosphat stören. — *Arbeitsweise.* Die saure Probelösung wird mit einem etwa 10—15fachen Überschuß einer wäßrigen 10%igen ÄDTA-Lösung versetzt und durch Zugabe von verd. Ammoniak oder 20%iger Ammoniumacetatlösung auf den gewünschten p_H-Wert (Gelbfärbung von Methylorange) eingestellt. Man verdünnt auf 300—400 ml, kühlt die Lösung auf 10° C ab und fügt unter ständigem Rühren langsam eine 6%ige wäßrige Kupferronlösung hinzu, bis die Fällung vollständig ist. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem kupferronhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und zum Oxyd verglüht. Die Lösung darf kein überschüssiges Ammoniak enthalten, da die Fällung dann nicht vollständig ist. Zur Trennung des Titans von Antimon(III) und Wolframat wird die saure Probelösung vor der Zugabe von ÄDTA mit Weinsäure behandelt.

K. Machner

Zur Polarographie des Titans liegen Messungen von J. J. Lingane und J. H. Kennedy[1] vor. In starken Mineralsäuren als Leitsalz (Salzsäure, Überchlorsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure) wird festgestellt, daß die Reversibilität der Stufe für die $Ti^{IV} \rightarrow Ti^{III}$-Reduktion mit der Säurekonzentration zunimmt (außer bei $HClO_4$), wobei das Halbstufenpotential zu positiveren Werten verschoben wird. Völlig reversible Stufen werden in 1—15 n Phosphorsäure erhalten. Hier liegen die Halbstufenpotentiale (bzw. die Diffusionsstromkonstanten) bei 1, 5, 10 und 15 m Phosphorsäure bei — 0,25 (1,39), — 0,15 (1,23), — 0,12 (0,780) und — 0,09 V (0,341). Phosphorsaure Lösungen eignen sich am besten für polarographische Titanbestimmungen. In über 4 m Schwefelsäure findet eine so starke Verschiebung statt, daß Ti^{III} dann für coulometrische Titrationen mit 100%iger Ausbeute an Platinkathoden aus Ti^{IV} elektrolytisch erzeugt werden kann, ohne daß eine Wasserstoffabscheidung einsetzt. In konzentrierter (8 m) Perchlorsäure wird Ti^{III} praktisch quantitativ zu Ti^{IV} oxydiert. K. Cruse

Thorium. Schwach salpeter- oder salzsaure Thorium(IV)-lösungen geben mit einer äthanolischen Lösung von Morin (5, 7, 2′, 4′-Flavanol) eine intensive Gelbfärbung, die von M. H. Fletcher und R. G. Milkey[2] zur spektralphotometrischen Bestimmung kleiner Thoriumgehalte ($C_{ThO_2} > 0{,}2\ \mu g/50$ ml) herangezogen wird. Die Färbung entspricht der Lichtabsorption eines Thorium-Morinkomplexes von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $[ThM_2] \cdot X_2$ (M = Morinanion, X = einwertiges Anion, z. B. Cl^-, NO_3^-). Das Absorptionsmaximum einer Komplexlösung von p_H 1,96 liegt bei 410 mμ; die Molarextinktion ist $\varepsilon_{410} = 4{,}184 \cdot 10^1$ [l · Mol^{-1} · cm^{-1}]. Das Reagens absorbiert hier nur schwach, $\varepsilon'_{410} = 3{,}767 \cdot 10^2$ [l · Mol^{-1} · cm^{-1}]. Seine Absorption nimmt oberhalb p_H 2,5 rasch zu; die des Komplexes erreicht ihr Maximum bei p_H 2,4. Der günstigste p_H-Bereich ist 1,9—2,0. Thoriumlösungen von dieser Acidität hydrolysieren nicht. Für Thoriumgehalte, entsprechend maximal 60 μg ThO_2, sind zur vollen Farbentwicklung und zur Vermeidung von Fällungen mindestens 2000 μg Morin notwendig; das Reagens wird als äthanolische Lösung (1 mg/ml) verwendet; sie ist mindestens 4 Monate lang stabil. Größere Überschüsse verändern die Meßwerte nur geringfügig. Die maximale Extinktion wird praktisch unmittelbar nach dem Reagenszusatz erreicht und bleibt mindestens 7 Std lang konstant. Eine Wartezeit von $^1/_2$ Std wird empfohlen. Das Beersche Gesetz ist für Gehalte von 0—60 μg ThO_2/50 ml erfüllt. Die Gleichgewichtskonstante für die Komplexbildungsreaktion $Th^{4+} + 2\ MH \rightleftarrows [ThM_2]^{2+} + 2\ H^+$ (MH = Morin) ist ungefähr $K = 1 \cdot 10^6$. — Zirkonium reagiert mit vergleichbarer Empfindlichkeit, ebenso Eisen(III) und Aluminium. Folgende Elemente stören in abnehmendem

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 294—300 (1956). Harvard Univ., Cambridge, Mass. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1402—1407 (1956). Geolog. Survey, Washington D. C.

Maße: Fe^{II}, Yb, Y, U, Pr, Pb, La, Ca; die beiden letzten stören nur wenig und können deshalb als Trägersubstanzen bei der Abtrennung des Thoriums von anderen Ionen benutzt werden. — *Gehaltsbestimmung reiner Thoriumlösungen.* Zu 1,0 ml 0,63n Salz- oder Salpetersäure gibt man in einem 50 ml-Meßkolben die auf p_H 2 gestellte Probenlösung, deren Thoriumgehalt nicht mehr als 60 μg ThO_2 entsprechen soll. Man verdünnt mit Wasser auf 20 ml, fügt 2 ml einer 0,1%igen äthanolischen Morinlösung hinzu, ergänzt das Volumen mit Wasser auf genau 50 ml und mißt die Extinktion der gut durchgemischten Lösung nach $^1/_2$ Std bei 410 mμ gegen Wasser. Den Th-Gehalt ermittelt man mit Hilfe einer in gleicher Weise aufgestellten Eichkurve. — Die optischen Messungen wurden mit einem Beckman-Spektralphotometer Modell DU ausgeführt. H. Specker

Über eine spektralphotometrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Ammoniak (0,2—6 ppm) mit Phenol und Hypochlorit berichtet S. Takei[1]. Die Farbe entwickelt sich in der Kälte. Bei höheren Konzentrationen ist das Beersche Gesetz nicht mehr erfüllt. Selbst sehr große Mengen Cyanat und Sulfat bedingen nur geringe Fehler, während Cyanid und Thiocyanat die Färbung ausbleichen. Die Standardabweichung ist bei 40—50 μg NH_4^+ etwa 1,3. Ferner enthält die Arbeit eine Diskussion über den möglichen Reaktionsverlauf. H. Specker

Phosphate, Phosphorsäuren. *Die Bestimmung von Phosphor durch Fällung und Wägung als Oxinphosphormolybdat* wurde von J. A. Brabson und O. W. Edwards[2] untersucht. Die Zusammensetzung des Niederschlages entspricht der Formel $3\,C_9H_7ON \cdot H_3(PMo_{12}O_{40})$, (Umrechnungsfaktor auf P_2O_5: 0,031393). Arsenige Säure Kieselsäure, Germanium, $\geqq$ 35 mg SO_4/ml und größere Mengen NH_4 stören, ebenfalls Nitrat infolge Zersetzung des Oxins zu einer dunklen Masse. Die Methode ist schneller durchführbar als die Magnesiumpyrophosphatmethode, aber von gleicher Genauigkeit, wie an einer Reihe Legierungen und Mineralien gezeigt wird. — *Arbeitsweise.* 50 ml einer Lösung mit 5—10 mg P_2O_5 (höchstens 15 mg) werden mit Natronlauge bzw. Salzsäure gegen Methylrot neutralisiert. Nach Auffüllen auf 100 ml fällt man unter Rühren bei 70° C in einem Wasserbad durch langsame Zugabe von 30 ml Reagens (s. u.), läßt 15 min bei 70° C unter gelegentlichem Umrühren stehen und hält dann 1 Std bei 20° C. Nach Absaugen der überstehenden Flüssigkeit durch einen Filtertiegel bringt man den Niederschlag mit Hilfe von etwas Waschflüssigkeit (s. u.) auf das Filter, wäscht 10 mal mit Waschflüssigkeit (etwa 85 ml) und einmal mit wenig Wasser, trocknet 1 Std bei 140° C und wägt. — Zur Bereitung des Reagenses vermischt man 1680 ml konz. Salzsäure mit 1680 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung und 640 ml Oxinlösung (75 g Oxin + 75 ml konz. Salzsäure auf 1500 ml verdünnt) und filtriert durch einen feinporigen Glasfiltertiegel. — Als Waschflüssigkeit dient eine gesättigte Lösung des Niederschlages in verd. Salzsäure (85 ml konz. Salzsäure mit Wasser auf 1 l verdünnt). — Es wird die Durchführung einer Blindprobe mit einer Phosphatlösung von bekanntem Gehalt empfohlen, die man durch Lösen einer Standardprobe (National Bureau Standard phosphate rock 56b) in Perchlorsäure und Verdünnen auf 1 l erhält. In 25 ml dieser Lösung führt man die Phosphatbestimmung nach der obigen Vorschrift durch. Übersteigt der gefundene Wert den theoretischen um mehr als einige Zehntel Milligramme, so muß die Differenz immer als Blindwert berücksichtigt werden.

Hildegard Pluskal

---

[1] Jap. Analyst **5**, 261—264 (1956) [Japanisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Faculty of Engineering, Tôhoku Univ. (Japan).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1485—1487 (1956). Tenn. Valley Authority, Wilson Dam, Ala. (USA).

Orthophosphationen können nach N. S. Ging[1] *neben säureempfindlichen Phosphorsäureestern* (z. B. Natrium-β-glycerophosphat, Glucose-1-phosphat, Dinatriumphenylphosphat, Glucose-6-phosphat) oder neben großen Überschüssen störender Ionen (Arsenat, Fluorid, Oxalat, Citrat, Silicat) als Molybdänblau quantitativ colorimetrisch bestimmt werden, wenn man Molybdatophosphorsäure dem Reaktionsmilieu zunächst durch Extraktion (z. B. mit Butanol) entzieht; sie kann danach unter optimalen Bedingungen zum Molybdänblau reduziert werden. Als Reduktionsmittel benutzt der Verf. eine 2%ige Lösung von Hydrochinon, die im Gegensatz zu 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure und Ascorbinsäure bei p_H 2 Blaufärbungen liefert, deren bei 720 mμ gemessene Extinktionen nach einer Entwicklungsperiode von 1—2 Std zeitlich sehr konstant sind, von der vorhandenen Säurekonzentration kaum abhängen und das Beersche Gesetz über einen weiten Konzentrationsbereich erfüllen (0—125 μg P/25 ml). Mit Hydrochinon entwickelt sich im Gegensatz zu Eisen(II)-sulfat und Zinn(II)-chlorid die Blaufärbung schon bei geringer Acidität (0,02—0,08 n H_2SO_4). Das Molybdänblau kann sowohl in wäßriger Lösung als auch in Butanol photometriert werden. — *I. Bestimmung von Orthophosphat neben säureempfindlichen Phosphorsäureestern.* Zu 10 ml Probenlösung mit einem Gehalt von 25—125 μg P gibt man 5 ml 0,2 n Schwefelsäure und 2 ml 5%ige Ammoniummolybdatlösung, schüttelt und läßt 1 min stehen. Dann extrahiert man die Molybdatophosphorsäure durch kurzes Schütteln (30—60 sec) mit 7—8 ml n-Butanol und verwirft die wäßrige Phase. Den Extrakt schüttelt man mit 15 ml Wasser, wobei sich eine Emulsion bilden muß. Diese färbt sich nach Zusatz von 1 ml 2%iger Hydrochinonlösung und kurzem Schütteln innerhalb 5—6 min grün. Nun fügt man 1 ml einer Natriumsulfit-Natriumhydrogensulfitlösung hinzu (95 ml 15%ige Natriumhydrogensulfitlösung + 5 ml 20%ige Natriumsulfitlösung) und schüttelt so lange, bis die Gelbfärbung des Komplexes verschwindet und die Phasen sich trennen. Man läßt abermals 5—6 min stehen, überführt dann die blaue wäßrige Phase in einen 25 ml-Meßkolben, verdünnt mit Wasser bis zur Marke und mißt die Extinktion bei 720 mμ gegen eine Blindprobe. Die zugehörige Eichkurve wird mit reinen Phosphorlösungen aufgenommen. — *II. Phosphatbestimmung neben Überschüssen störender Ionen.* Man gibt zur Probenlösung 5 ml 1—2 n Schwefelsäure und 5 ml Ammoniummolybdatlösung, wäscht den Butanolextrakt einmal mit 5 ml Wasser zur Entfernung der Überschüsse von Säure und Molybdat und verfährt im übrigen nach Vorschrift I. — Will man in der Butanolphase photometrieren (die Empfindlichkeit ist dann etwas größer), so versetzt man die blaue wäßrige Phase im Schütteltrichter mit 8 ml n-Butanol und 5 ml 1 n Schwefelsäure, extrahiert und verwirft die nunmehr farblose wäßrige Phase. Den klaren, blauen Extrakt verdünnt man in einem 25 ml-Meßkolben mit Butanol bis zur Marke, photometriert bei 720 mμ und bezieht die Meßwerte auf eine entsprechende Eichkurve. — *III. Phosphatbestimmung in Abwesenheit säureempfindlicher Phosphorsäureester und störender Ionen.* Man pipettiert die phosphorhaltige Lösung in einen 25 ml-Meßkolben, wäscht mit 10 ml Wasser nach und gibt nacheinander 5 ml 0,2 n Schwefelsäure, 2 ml 5%ige Ammoniummolybdatlösung und 1 ml 2%ige Hydrochinonlösung hinzu und mischt gut durch. Nach 15—20 min versetzt man die Lösung mit 1 ml Natriumsulfit-Natriumhydrogensulfitlösung, verdünnt nach Durchmischen mit Wasser bis zur Marke und photometriert nach weiteren 10—15 min bei 720 mμ gegen eine Blindprobe. Große Überschüsse von Sulfat, Nitrat, Citrat und Eisen(III)-chlorid stören nicht merklich. — Die Verfahrensgrenze liegt bei der Bestimmung von 0,5 μg P/ml mit einem Fehler von $\pm$ 2%. Das Verfahren wurde bei der *Bestimmung von Phosphaten in Urin* geprüft. H. Specker

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1330—1333 (1956). Univ. of Kansas Medical Center, Kansas City, Kan. (USA).

E. Thilo, H. Grunze, J. Hämmerling und G. Werz[1] isolierten und identifizierten *Polyphosphate von einem Kondensationsgrad > 10 neben Orthophosphat* aus der Grünalge Acetabularia mediterranea. Die Isolierung erfolgte durch Abpinseln und Waschen der Pflanzen mit Seewasser und dest. Wasser, Zerreiben mit CO_2-Schnee, Extraktion der im Vakuum-Exsiccator getrockneten Masse mit 5%iger Trichloressigsäure bei 0° C, Neutralisation des Extrakts mit 1 n NaOH-Lösung auf p_H 2,5. Fällung mit $BaCl_2$ („1. Ba-Fällung") und Überführung der Ba-Salze in die Na-Salze mit Hilfe eines Kationenaustauschers in der Na-Form. Die Identifizierung erfolgte nach der papierchromatographischen Methode in der Ausführungsform von Grunze und Thilo[2]. Daß es sich tatsächlich um hochkondensierte Polyphosphate und nicht etwa um Salze anderer Phosphate mit mehrwertigen Kationen (z. B. Ca-Trimetaphosphat) handelte, wurde durch die Untersuchung der Produkte der partiellen Hydrolyse sichergestellt, die Trimeta- und Mono-(Ortho-)Phosphat in den erwarteten Mengenverhältnissen lieferte. Oligophosphate (Kond.-Grad: 2—10) lagen nicht vor, auch nicht in der „2. Ba-Fällung", die erhalten wurde, wenn das Filtrat der 1. Ba-Fällung auf p_H 8 gebracht wurde, wohl aber eine P-haltige vermutlich organische Verbindung mit einem R_f-Wert, der keinem der bekannten Phosphate zukommt. W. Dewald

G. d'Amore[3] berichtet über Versuche zur papierchromatographischen *Trennung verschiedener Phosphor- und Arsensäuren*, wobei die Arbeitsweisen früherer Autoren[4] mit geringen Änderungen übernommen wurden. — Es wird Whatman Nr. 1-Papier verwendet, das mit 20%iger Salzsäure behandelt und bis zur Chloridfreiheit mit bidestilliertem Wasser gewaschen wird. Zur Ausführung der aufsteigenden Chromatographie trägt man auf der 6 cm vom Rand befindlichen Startlinie insgesamt 0,01 ml der einzelnen Lösungen in 3 cm-Abständen auf, formt aus dem Streifen einen Zylinder und setzt ihn in die Kammer. Die Laufzeit bei 20 ± 1° C beträgt 20 Std bei sauren, 15 Std bei alkalischen Lösungsmitteln. Man trocknet im Warmluftstrom, die letzten Spuren der Lösungsmittel entfernt man im Ofen bei 60° C. Das Sichtbarmachen der Flecken erfolgt nach C. S. Hanes und F. A. Isherwood oder nach R. S. Bandurski und B. Axelrod[5]. Die *Lösungsmittel* haben *folgende Zusammensetzung. Saures Lösungsmittel.* 70 ml Isobutanol (Kp 107—109° C), 6 ml Acetylaceton, 2,5 g Trichloressigsäure, 0,2 ml Ammoniak (D. 0,91) und 23,8 ml bidestilliertes Wasser. *Alkalisches Lösungsmittel.* 20 ml Isobutanol (Kp 107—109° C), 40 ml Isopropanol, 1 ml Ammoniak (D 0,91) und 39 ml bidestilliertes Wasser. Die R_f-Werte bei eindimensionaler Chromatographie mit dem sauren Lösungsmittel sind: *Orthophosphat* 0,25, *Arsenat* 0,40, *Arsenit* 0,40, *Hypophosphit* 0,40 und *Pyrophosphat* 0,00; im alkalischen Lösungsmittel: *Orthophosphat* 0,34, *Arsenat* 0,36, *Arsenit* 0,37, *Hypophosphit* 0,56 und *Pyrophosphat* 0,20. Die Trennmöglichkeit ist am besten gegeben durch die zweidimensionale Chromatographie, bei der die beiden vorgenannten Lösungsmittelsysteme nacheinander angewendet werden. Dabei werden Orthophosphat, Arsenat, Hypophosphit und Pyrophosphat glatt voneinander getrennt. Die Trennung Arsenat-Arsenit ist unvollständig. H. Freytag

Jodometrische Bestimmung von Hypophosphit und Phosphit nebeneinander. J. E. Alvarez[6] berichtet über die Ergebnisse einer vergleichenden Überprüfung

[1] Z. Naturforsch. **11** b, 266—270 (1956). Akad. Wiss. Berlin, u. Max Planck-Inst. f. Meeresbiol., Wilhelmshaven.

[2] Grunze, H. und E. Thilo, S.-B. dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Math. allg. Naturwiss. **1953**, Nr. 5, 2. Auflage (1955), vgl. diese Z. **149**, 271 (1956).

[3] Ann. Chimica **46**, 517—522 (1956). Univ. Messina (Italien).

[4] Vgl. u. a. diese Z. **149**, 277 ff. (1956), wo auch weitere Literatur angegeben ist.

[5] J. biol. Chemistry **193**, 405 (1951); vgl. diese Z. **137**, 312 (1952/53).

[6] Rev. farmacéutica (Buenos Aires) **98**, 129—132 (1955).

der Methoden von Boyer und Bauzil[1] sowie W. Jung[2]. Das erste Verfahren, das auf der Oxydation des Hypophosphits mit Jod in saurer Lösung beruht, gibt zu hohe Resultate, weil die Hypophosphitoxydation über die Phosphitstufe hinausgeht, die der Rechnung zugrunde gelegt wird. Dagegen werden nach der Arbeitsweise von Jung genaue Werte erhalten. Man versetzt 10 ml der zu untersuchenden Hypophosphitlösung (die etwa 0,08 g $NaHPO_2$ enthält) in einem Jodzahlkolben mit 10 ml 15%iger Schwefelsäure und 50 ml 0,1 n Jodlösung, läßt 10 Std im Dunkeln stehen, neutralisiert dann mit Natriumhydrogencarbonat bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung und bis ungelöstes $NaHCO_3$ unter der Lösung verbleibt. Nach 5 min titriert man den Jodüberschuß mit 0,1 n Arsenitlösung und Stärke als Indicator zurück. Unmittelbar vor dem Titrationsende sättigt man die Lösung mit CO_2 durch Zugabe von 1 ml Schwefelsäure (1 : 10). Ein Blindwert wird gleichzeitig mit 10 ml Wasser an Stelle der Hypophosphitlösung angestellt. — Wenn Phosphit zugegen ist, gibt die vorstehende Titration die Summe Hypophosphit und Phosphit. Um Phosphit allein zu bestimmen, titriert man in einer zweiten Probe in Hydrogencarbonatlösung. Irmgard Pfitzer

Zur spektralphotometrischen Bestimmung der Vanadiumgehalte reiner Vanadiumlösungen im Bereich von 0—15 mg V/25 ml eignet sich nach H. I. Feinstein[3] die blaue Färbung von Vanadium(IV)-thiocyanat. Sie wird durch ein ausgeprägtes Absorptionsband im roten Spektralbereich hervorgerufen, das Maximum liegt bei 750 mμ. Die Empfindlichkeit der Farbreaktion wird durch Zusatz von Aceton zur wäßrigen Lösung merklich gesteigert, sie ist aber nicht so groß wie die der Reaktion mit Wasserstoffperoxyd. Zur Reduktion des Vanadins ist schweflige Säure besser geeignet als Zinn(II)-chlorid und Hydroxylaminhydrochlorid. Die Störeinflüsse anderer Metallionen wurden nicht untersucht. Das Farbsystem folgt dem Beerschen Gesetz mindestens bis zu Konzentrationen von 15 mg V/25 ml. — *Arbeitsvorschrift.* Man überführt 5 ml Probenlösung, die 5—15 mg V und außerdem 0,1 ml konz. Schwefelsäure enthält, in einen 25 ml-Meßkolben und gibt nacheinander unter gutem Durchmischen 1 ml mindestens 6%iger schwefliger Säure, 15 ml Aceton und 3 ml 8,33 m-Ammoniumthiocyanatlösung hinzu und verdünnt mit Wasser bis zur Marke. Man mißt die Extinktion, die unter diesen Bedingungen mindestens 48 Std lang beständig ist, bei 750 mμ gegen Wasser und liest die zugehörige Vanadinkonzentration aus einer in gleicher Weise aufgestellten Eichkurve ab. H. Specker

Kleine Schwefelmengen in organischem und anorganischem Material bestimmen M. Večeřa und A. Spěvák[4], indem sie die Probe mit Kaliummetall schmelzen, den entstandenen Sulfidschwefel als H_2S austreiben und in Form von Methylenblau photometrieren. Das Verfahren ist einfach durchzuführen und liefert bei sorgfältigem Gleichhalten der Versuchsbedingungen gut reproduzierbare Resultate. Es eignet sich zur Bestimmung von 0,005—8% S in festen oder flüssigen Proben. Zur Aufstellung der Eichkurven behandelt man organische Verbindungen mit genau bekanntem Schwefelgehalt nach diesem Verfahren oder verwendet reines Kaliumsulfat, dessen Schwefel nach H. Roth[5] mit Jodwasserstoff-Hypophosphit in H_2S übergeführt und dann als Methylenblau bestimmt wird. Die beiden Eichkurven

[1] J. Pharmac. Chim. (Paris) **18**, 321 (1918).

[2] Diss. Berlin **1931**, S. 5—9; vgl. auch E. Rupp und A. Finck, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3691 (1902).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 141—144 (1956). Geol. Survey, Washington.

[4] Chem. Listy **50**, 765—769 (1956) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun. **21**, 1278—1283 (1956). Forsch.-Inst. f. org. Synthesen, Pardubice-Rybitví.

[5] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 379 (1951); vgl. diese Z. **135**, 239 (1952).

stimmen praktisch überein. — *Ausführung. Zum Destillieren des Schwefelwasserstoffs* dient die in Abb. 1 wiedergegebene Modifikation der Apparatur nach W. ZIMMERMANN[1]. Die Destillation erfolgt im Wasserstoffstrom, der zur Reinigung durch eine Lösung von 10% Titantrichlorid in 10%iger Salzsäure (Waschflasche *1*) und durch den Turm *2* mit festem Kaliumhydroxyd geleitet wird. Der Destillationskolben *4* besteht aus Quarzglas. Quarzglasscherben sorgen für ruhiges Kochen. Die Absorptionsvorlage *5* ist ein enger 50 ml-Schliffkolben. — *Zur Gewinnung der Eichkurve für Kaliumsulfat* pipettiert man 0,5, 1 und 2 ml Kaliumsulfatlösung (0,1739 g K_2SO_4 im Liter) in den Destillationskolben und verfährt weiter wie bei H. ROTH[2] angegeben ist. — *Bei organischen Stoffen* (auch für die Eichkurve) verfährt man wie folgt: In das Schmelzröhrchen aus schwer schmelzbarem Glas (120 mm lang, 5 mm lichte Weite, 1 mm Wandstärke) wägt man eine 10—70 μg Schwefel entsprechende Menge auf der Mikrowaage ein und gibt ein Stückchen Kaliummetall (4×4×12 mm) so zu, daß es sich etwa 20 bis 30 mm über der Einwaage befindet. Etwa 3 cm oberhalb des Kaliumstückchens zieht man eine starkwandige Capillare von etwa 60 mm aus und schmelzt das Ende zu. Man erhitzt das Gefäß unter ständigem Drehen. Sobald die grünen Kaliumdämpfe entstanden sind, neigt man das Röhrchen langsam unter ständigem Drehen und Erwärmen und läßt so das Kalium langsam zur Einwaage treten (Schutzmaßnahmen!). Nach Reaktionsablauf erhitzt man das Röhrchen nach und nach auf Dunkelrotglut und zerschneidet es nach dem Auskühlen in 3 Teile. Man legt die Teilchen entsprechend in den Quarzkolben und spült 8 min lang mit Wasserstoff die zusammengestellte Apparatur durch. Danach schließt man die Absorptionsvorlage an, leitet Wasserstoff so durch, daß dort die Gasbläschen zählbar sind und läßt aus 3 (Abb. 1) soviel Salzsäure (D 1,10) (mit einigen Tr. $TiCl_3$-Lösung bis zur schwach roten Färbung versetzt) zufließen, daß der Kolben zu Dreiviertel gefüllt ist. Nach Beendung der Zersetzung erhitzt man im Wasserstoffstrom mit mäßiger Flamme 25 min zum Kochen. Der weitere Vorgang ist der gleiche wie bei Kaliumsulfat. Den mitgeteilten Analysenbelegen (Tiophen, Dibutylsulfid in Benzol, Kiesabbrand, Eisenerz usw.) ist eine ausreichende Genauigkeit der Werte zu entnehmen.

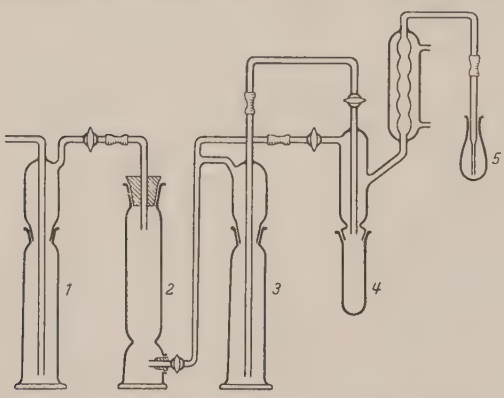


Abb. 1. Destillationsapparatur für H_2S nach VEČEŘA und SPĚVÁK: 1. Waschflasche mit $TiCl_3$, 2. KOH-Turm, 3. Vorratsbehälter für HCl, 4. Destillationskölbchen aus Quarz (10 ml), 5. Absorptionsvorlage 50 ml

H. FREYTAG

Sulfid. *Zur Bestimmung des Sulfidions in Natriumsulfidlösung* kann nach A. STEHLÍK und M. AMBROŽ[3] die Titration mit Zinksulfatlösung bei p_H 9,2 unter Ver-

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **31**, 15 (1943); **33**, 122 (1947); **35**, 80 (1950); **40**, 162 (1952).

[2] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 379 (1951); vgl. diese Z. **135**, 239 (1952).

[3] Chem. Listy **50**, 1320—1321 (1956) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Lederind. Otrokovice (ČSR).

wendung von Eriochromschwarz A (Geigy) als Indicator dienen. Der nicht sehr scharfe Farbumschlag des Indicators wird zweckmäßig gegen einen weißen Hintergrund beobachtet. Die mittleren relativen Analysenfehler betragen +1,6 bis —1,9%. SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, Ca^{2+} stören nicht, von Fe^{2+} und Mg^{2+} sind maximal 3 mg, von Mn^{2+} höchstens 0,2 mg zulässig. — *Ausführung.* Man verdünnt die 10—40 mg Na_2S enthaltende Lösung mit Wasser auf etwa 400 ml, versetzt mit 30 ml Pufferlösung (50 g NH_4Cl + 50 g 25%ige NH_3-Lösung im Liter) und 0,5 ml Indicatorlösung (0,2 g Eriochromschwarz A in 10 ml Äthanol + 10 ml Wasser) und titriert unter Rühren mit 0,05n $ZnSO_4$-Lösung bis zum Farbumschlag Hellblau-Weinrot. A. Kurtenacker

Die colorimetrische Bestimmung von Sulfidionen kann nach V. A. Nazarenko und M. B. Šustova[1] auf Grund der *Molybdänrhodanidreaktion* erfolgen, wenn man sie in Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels ausführt, das die Dissoziation des Molybdänrhodanidkomplexes verhindert. Man versetzt 0,75 ml einer 2,5%igen Ammoniummolybdatlösung in verd. Salzsäure (1:10) mit 0,75 ml 5%iger gleichfalls salzsaurer (1:10) KSCN-Lösung, 1 ml 96%igem Alkohol und 0,5 ml Na_2S-Lösung (3,5 μg S^{2-}) und mißt in einer 10 mm-Küvette bei 470 mμ. Das Maximum an optischer Dichte wird nach 10 min erreicht, das 1,5—2 Std praktisch unverändert bleibt. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 0,2 μg S^{2-}. Die Eichkurve ist im Bereich 0,2—5 μg S^{2-} geradlinig. Reduktionsmittel stören. In Abwesenheit von Alkohol nimmt die Farbintensität der Lösung rasch ab. A. v. Wilpert

Zum Problem der komplexometrischen Sulfatbestimmung teilen T. B. Stjunkel' und Je. M. Jakimec[2] kritische Überlegungen mit. Sie beziehen sich vorwiegend auf die Arbeitsweise, bei der das Sulfat-Ion zunächst durch $BaCl_2$ ausgefällt und das überschüssige Barium komplexometrisch erfaßt wird. Theoretische Gründe (Konzentrationsgleichgewichte), unterstützt durch Versuche, führen zu dem Ergebnis, daß das komplexometrische Verfahren nicht als genaues sondern nur als schätzungsmäßiges Bestimmungsverfahren anzusehen ist. Die beobachteten guten Ergebnisse sind nur der zufälligen guten Auswahl der Mengen zuzuschreiben. Bei geringem Überschuß an $BaCl_2$ sind die Resultate am besten. Bereits gefälltes $BaSO_4$ kann sich beim Zusatz von Äthylendiamintetraacetat teilweise wieder auflösen; die Titrationsfehler sind bei großen und bei geringen Mengen $BaSO_4$ bedeutend. A. v. Wilpert

Ein spektralphotometrisches Titrationsverfahren der Tellursäure wird von G. W. Leonard jr. und R. W. Henry[3,4] beschrieben. Die Säure-Basetitration kann auch in Gegenwart anderer Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Selensäure, Essigsäure) erfolgen. Grundlage der Verfahrens ist die Verschiebung der Absorption der Tellursäure nach längeren Wellen bei der Salzbildung. Die Titrationskurve (Extinktion gegen Milliliter Standard-Ammoniaklösung) verläuft bei der Basenzugabe zunächst steil und linear, in der Nähe des Äquivalenzpunktes und darüber hinaus mit kleinerem Anstieg. Der Anstieg des ersten geradlinigen Teiles ist um so steiler, je kürzer man die Wellenlänge wählt. Die Konzentration der Lösung setzt der Wellenlänge eine untere Grenze, da der Äquivalenzpunkt im gut

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 489—491 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)

[2] Zavodskaja Laborat. **22**, 653—657 (1956) [Russisch]. Uraler Polytechn. Kirow-Inst.

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1079—1081 (1956). Kansas State College, Manhattan, Kan. (USA).

[4] Siehe auch: L. W. Scott und G. W. Leonard jr., Analyt. Chemistry **26**, 445 (1954); vgl. diese Z. **145**, 222 (1955).

meßbaren Bereich der Absorptionsskala liegen muß. Bei großen Konzentrationen wählt man größere Wellenlängen. Folgende Tabelle gibt die optimalen Wellenlängen an:

Extinktion der Tellursäure-probe bei 240 mμ	Wellenlänge für die Titration
0—0,075	250 mμ
0,075—0,190	260 mμ
0,190—0,340	270 mμ
0,340—0,500	280 mμ

Führt man die Titration in Gegenwart anderer starker oder schwacher Säuren aus, so erhält man Kurven mit drei linearen Teilen. Der mittlere steile Teil entspricht der Tellursäuretitration. Durch Multiplikation der gemessenen Extinktion mit dem Verdünnungsfaktor $(V + v)/V$ (V = ursprüngliches Volumen, v = Volumen der hinzugefügten Base) schließt man Verdünnungsfehler aus. Die Korrektur muß erfolgen, wenn die Volumenzunahme mehr als 1% beträgt. Die Temperatur der Lösung ist möglichst konstant zu halten. Der Fehler der Methode beträgt bei Anwesenheit und Abwesenheit anderer Säuren weniger als 1%. H. Specker

Eine spektralphotometrische Methode der Bestimmung kleiner Chrommengen mit vorausgehender chromatographischer Trennung beschreiben A. J. Blair und D. A. Pantony[1]. Der Anwendungsbereich ist sehr groß. In Gegenwart von Eisen(III)-ionen läßt sich Cr^{III} mit 8-Oxychinolin oder 8-Oxychinaldin quantitativ und gut filtrierbar fällen. Bei der Analyse von Eisenerzen und -legierungen liegt genügend Eisen vor; bei sehr geringen Cr-Gehalten ist hier sogar die Extraktion der Haupteisenmenge mit Diäthyläther aus 6n Salzsäure vorteilhaft. Bei anderen Materialien ist die Zugabe von 5 mg Fe^{III} erforderlich. Die zur Messung gelangende Chrommenge soll zwischen 0,01 und 0,3 mg/50 ml Endlösung und die zu adsorbierende Gesamtmetallmenge (ausschließlich Al) zwischen 1 und 5 mg liegen. Dies erreicht man durch entsprechende Einwaagen bzw. durch Verwendung aliquoter Lösungsanteile. Nach dem Lösen der Probe (es sind mehrere Vorschriften für verschiedene Materialien angegeben) wird die schwach schwefelsaure Lösung (vorhandenes Chromat-Ion wird mit 5 ml Alkohol reduziert) in der Wärme (70°C) mit je 10 ml 2%iger 8-Oxychinolinlösung (in 2n Essigsäure), n Natronlauge, 4n Ammoniumacetat versetzt, durch tropfenweise Zugabe von Ammoniak (1 : 1) bei p_H 8 gefällt und nach 10 min filtriert. Bei der Fällung mit 8-Oxychinaldin (wie vorher) wird der p_H-Wert auf 6 eingestellt; der Reagensüberschuß soll nur gering sein (etwa 1—2 ml 2%ige Lösung), da sonst eine ölige Abscheidung des Reagenses erfolgt. Nach der Filtration durch eine Glasfritte wird bei 105—110°C getrocknet und anschließend in heißem Chloroform gelöst (die Oxinate lösen sich schwerer). Man engt die Chloroformlösung auf 10—12 ml ein, fügt das gleiche Volumen Benzol (oder Trichloräthylen) zu und gibt die Mischung auf eine Säule mit aktiviertem Aluminiumoxyd (100—200 mesh; 5—6 mm innerer Durchmesser; 8 cm Füllhöhe reichen für 20 mg Niederschlag). Das Effluat, das nur den gelben Chromkomplex enthält (alle anderen Metalle werden unter diesen Bedingungen adsorbiert), wird in einem 50 ml-Meßkolben aufgefangen. Man mißt die Extinktion bei 425 mμ (Oxinat) bzw. 410 mμ (Chinaldat) gegen das Lösungsmittel (Unicam SP 600). Beide Komplexe gehorchen dem Beerschen Gesetz. Die Erfassungsgrenze liegt bei etwa 2 μg Cr. Die Bestimmung kann auf ± 0,2 μg Cr genau erfolgen. — Bei der Anwendung von Oxin stören Al, V und Co durch zu hohe Ergebnisse. Bei Abwesenheit dieser 3 Elemente ist Oxin dem Oxychinaldin wegen der einfacheren Fällung vor-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 545—552 (1956). Royal School of Mines, London S. W. (England).

zuziehen. Die Bestimmung mit Oxychinaldin wird dagegen nur durch V^{4+} gestört; V^{5+} stört nicht, Al gibt keine Fällung. — Die hohe Genauigkeit und die Reproduzierbarkeit des Verfahrens sind in 2 Tabellen durch den Vergleich mit Ergebnissen nach Standardmethoden belegt. Der Mittelwert aus 30 Messungen eines Ferrochroms mit 72,1% Cr (BCS 203/1) ist 72,13% und die mittlere Abweichung $\pm$ 0,6%.
H. Specker

Wolfram. D. N. Finkel'štejn[1] untersucht die Bedingungen *für die Bildung und das Photocolorimetrieren der Wolfram-Rhodanid-Komplexverbindung*, die mit Titan(III)-chlorid als Reduktionsmittel erhalten wird. Wegen der Eigenfärbung des Reduktionsmittels wird für die Messungen die Anwendung eines Violettfilters mit maximaler Durchlässigkeit im Gebiet 300—440 mμ empfohlen. Man kann auch eine saure (mit Perjodat stabilisierte) $KMnO_4$-Lösung in einer Küvette aus dem Glas SS-8 als Filter verwenden[2], doch soll hierbei ein empfindliches Nullgalvanometer eingeschaltet werden, da das Se-Photoelement im violetten Spektralgebiet wenig empfindlich ist. Für die üblichen Konzentrationen (0,005—3 mg WO_3/50 ml) genügt ein Zusatz von 1 ml 1%iger $TiCl_3$-Lösung; dieser Zusatz ist auch zu den Vergleichslösungen hinzuzugeben. Steigerung der Konzentration an $TiCl_3$ stört nicht. Der molare Extinktionskoeffizient bei 380 mμ (Absorptionsmaximum) beträgt 6500—5900. In 4,5n schwefelsaurer Lösung bildet sich die maximale Farbintensität aus. Die Farbe ist 2—3 Std stabil. Die in 2n salzsaurer Lösung entwickelte Farbe hält sich 4—5 Std. In Anwesenheit von Fe oder Mo sinkt die Intensität der Färbung um 15—40%, die Säure muß dann auf 3,1—3,3n erhöht werden ($SnCl_2$ erfordert noch höhere Acidität), die Färbung ist weniger stabil. Zur Bestimmung von bis zu 3 mg WO_3 in 50 ml Lösung sind 0,5 g NH_4SCN (500facher Überschuß) zuzusetzen. Nach 2—3 min folgt der Zusatz der Salzsäure, nach weiteren 2—3 min der von $TiCl_3$. Die Instabilitätskonstante der Komplexverbindung wurde zu $2{,}3 \cdot 10^{-2}$ bis $3{,}2 \cdot 10^{-2}$ bestimmt. Al^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{4+}, SO_4^{2-} und PO_4^{3-} stören die Wolframbestimmung nicht. 1—25 mg F^- stören kaum. In Anwesenheit von fünfwertigem As oder Sb ist der Zusatz an $TiCl_3$ zu erhöhen. So wirken bei Zugabe von 1 ml 1%iger $TiCl_3$-Lösung in 50 ml Lösung bis zu 1,5 mg As oder 5 mg Sb nicht störend; bei Zusatz von 2 ml $TiCl_3$-Lösung kann die W-Bestimmung bereits neben 6 mg As bzw. 12—15 mg Sb durchgeführt werden. Die durch Mo bewirkten positiven Fehler können durch Korrekturfaktoren ausgeschaltet werden. Die Faktoren betragen bei der Bestimmung von 0,01—0,25 mg WO_3/50 ml 0,018, bei 0,75—1 mg WO_3/50 ml 0,010, bei $>$ 1 mg WO_3 0,005 je 1 mg Mo. Die durch V bewirkten Fehler können ähnlich oder auch durch Zugabe von V zur Vergleichslösung stark eingeschränkt werden. Cr^{VI} ist mit Alkohol in siedender saurer Lösung oder mit H_2O_2 bei Raumtemperatur zu Cr^{III} zu reduzieren (der H_2O_2-Überschuß wird mit $KMnO_4$ beseitigt). Der Einfluß von Cr^{III} läßt sich wieder durch Korrekturfaktoren (0,005—0,01 je 1% Cr_2O_3) ausschalten.
A. v. Wilpert

Uran. Uranylionen geben in schwacher, wäßriger Salpetersäure mit Natriumazid eine Gelbfärbung, die von H. I. Feinstein[3] zur spektralphotometrischen Bestimmung des Urans in Konzentrationen von 0—2 mg U/25 ml ausgenutzt wird. Ursache der Gelbfärbung ist die von etwa 520 mμ zu kürzeren Wellen rasch ansteigende Absorption, deren Höhe bei 360 mμ gegen Wasser gemessen wird und bei dieser Wellenlänge dem Beerschen Gesetz mindestens bis zu Konzentrationen von 2 mg U/25 ml folgt. Die Extinktionsmeßwerte hängen stark von der Azid- und der

[1] Zavodskaja Laborat. **22**, 911—915 (1956) [Russisch]. Zentral-Labor der Uraler geolog. Verwaltung.

[2] Ščerbov, D. P.: Zavodskaja Laborat. **21**, 119 (1955).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 288—291 (1956). Geol. Survey, Washington.

Salpetersäurekonzentration ab. Störeinflüsse anderer Ionen und Säuren wurden nicht untersucht, jedoch erwartet der Verf., daß die Mehrzahl der Metallionen stört, ausgenommen die Alkalien und die Erdalkalien. Im Gegensatz zu den photometrischen Uranbestimmungen mit Thiocyanat sind die Extinktionen mit 3 m Natriumazidlösung bei vergleichbarer Höhe recht lang, mindestens 20 Std, beständig. — *Arbeitsvorschrift.* Die salpetersaure, von störenden Elementen freie Probenlösung, deren Urangehalt etwa 1 mg betragen soll, wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 5 ml 7%iger Salpetersäure aufgenommen. Die Lösung wird mit filtrierter 3m Natriumazidlösung (195 g NaN_3/l) bis zur Marke (25 ml) verdünnt. Man mißt ihre Extinktion bei 360 mμ gegen Wasser oder gegen eine Blindlösung und entnimmt den Urangehalt einer in gleicher Weise aufgestellten Eichkurve. Da die Schwermetallazide und die Stickstoffwasserstoffsäure leicht und heftig detonieren, ist Vorsicht bei der Handhabung der Reagentien geboten. H. Specker

Nach M. K. Joshi[1] wird *Uranylselenit* von der Zusammensetzung $UO_2(SeO_3)$ quantitativ gefällt, wenn man einer Uranylsulfatlösung den 1½—2fachen Überschuß an seleniger Säure, Alkohol bis zur 50%igen Konzentration und endlich 5%ige wäßrige NH_4-Acetatlösung (um auf p_H 4—5 zu bringen) zufügt. Nach dem Absitzen (1 Std) wird filtriert und der Überschuß an seleniger Säure mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Man löst das Uranylselenit in konz. Salzsäure und bestimmt das Selen jodometrisch durch Titration mit Thiosulfat und Stärke; 1 ml n $Na_2S_2O_3$-Lösung entspricht 0,05952 g Uran. Der Alkoholzusatz ist notwendig, um die Hydrolyse des Uranylselenits zu verhüten; bei sehr großem Überschuß an seleniger Säure werden zu hohe Resultate erzielt. A. v. Wilpert

Zur Bestimmung von Uran in Lösungen hoher Konzentration (20—60 mg U/ml) beschreiben C. D. Susano, O. Menis und C. K. Talbott[2] eine differentialspektralphotometrische Methode[3]. Uranylsulfat zeigt bei 418 mμ ein Absorptionsmaximum. In verdünnten Lösungen ist die Konzentration proportional der Extinktion. Bei höheren Konzentrationen besteht keine lineare Beziehung mehr; der Extinktionskoeffizient wird mit steigender Konzentration kleiner. Nach dieser Methode bestimmt man die relative Extinktion (E_r) der Probenlösung gegen eine stark absorbierende Bezugslösung. Ist die Urankonzentration der unbekannten Lösung (c_x) nur wenig größer als die bekannte Urankonzentration der Bezugslösung (c_B), d. h. ist Δc klein, so darf der Extinktionskoeffizient $\left(E' = \frac{E_r}{c_x - c_B}\right)$ in diesem Konzentrationsbereich ohne großen Fehler als konstant angenommen werden. Zur Bestimmung einer unbekannten Lösung soll die Konzentration der Bezugslösung um nicht mehr als 2—4 mg U/ml schwächer sein. Dazu muß die unbekannte Konzentration angenähert bestimmt werden. Man stellt zunächst mit Uranlösungen bekannten Gehaltes (20—60 mg U/ml) das Spektralphotometer durch Änderung der Spaltbreite auf Null. Die Konzentrationen und zugehörigen Spaltbreiten werden tabelliert. Die ungefähre Konzentration der unbekannten Lösung wird nun bestimmt, indem man diese Lösung durch Spaltänderung auf Null einstellt und den Konzentrationswert für die eingestellte Spaltbreite aus der Tabelle entnimmt. Nachdem so die ungefähre Konzentration ermittelt ist, stellt man das Gerät mit einer etwas schwächeren Bezugslösung auf Null, bringt darauf die unbekannte Lösung in den Lichtweg und mißt E_r. Aus der Gleichung: $c_x = F \cdot E_r + c_B$ ergibt

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 495—497 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Benares, Indien.

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1072—1075 (1956). Nation. Lab., Oak Ridge, Tenn.

[3] Über die Grundlagen der Differential-Spektrophotometrie nach C. F. Hiskey, R. Bastian u. Mitarb. vgl. u. a. diese Z. **135**, 354, 437 (1952); **136**, 37 (1952).

sich die genaue Konzentration. Der Faktor F muß zuvor ermittelt werden. Dazu bestimmt man für viele Konzentrationspaare E_r. Der Durchschnittswert der $\Delta c/E_r$-Werte wird als Faktor F in obiger Gleichung verwendet. — Für eine Genauigkeit von 0,3% muß man für Temperaturkonstanz der Lösungen Sorge tragen (Temperaturdifferenz beider Lösungen höchstens 2°C). Schwefelsäure erniedrigt die Extinktion der Uranylsulfatlösung; darum muß unter gleichbleibenden Bedingungen gearbeitet werden. Fremdionen (CrO_4^{2-}, MnO_4^-, Fe^{3+} und Ni^{2+}) haben in μg-Mengen praktisch keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Methode. Die Standardabweichung beträgt für elf Bestimmungen 0,3%. H. Specker

D. J. Fisher und P. F. Thomason[1] geben eine Vorschrift für eine genaue *polarographische Schnellbestimmung von Uran* in nichtwäßrigen Lösungen an, die in der Voranalyse vor allem die Trennung von Kupfer und von radioaktiven Begleitern berücksichtigt. Zunächst wird die Uranlösung (25 ml) hierzu mit einer 5—30%igen Lösung von Tributylphosphat in Isopropyläther (25 ml) durch Schütteln während 10 min extrahiert (für stärker radioaktive Lösungen 5%iges Gemisch) und die wäßrige Phase verworfen. Dann wird die organische Phase mit dem gleichen Volumen Cu-freiem dest. Wasser extrahiert und der wäßrige Extrakt 3 min erhitzt, wieder abgekühlt und mit so viel Salpetersäure versetzt, daß ihre Konzentration 0,1 m ist. Diese Lösung kann nach entsprechender Verdünnung direkt polarographiert werden. Besser wird aber das Uran im Isopropylätherextrakt mit Eisessig bis zu einer Urankonzentration von etwa 50 μg/ml verdünnt, mit so viel festem Lithiumperchlorat versetzt, daß ein Gehalt von 0,25 m erreicht wird und polarographiert. Auch 50%iger Äthylalkohol ist als Verdünnungsmittel geeignet, wenn der Salpetersäuregehalt (als Leitsalz) auf 0,5 bis 0,6 m gebracht und genau konstant gehalten wird. Störungen durch gelöstes Quecksilber sind dann nur zu bemerken, wenn die Lösung erst nach längerer Berührung mit dem Quecksilber analysiert wird. Auch in Eisessig wird je nach Wassergehalt ein Anstieg der Stufenhöhe bei längerer Berührung der Lösung mit Quecksilber festgestellt. Hier werden aber die höchsten und im übrigen der Konzentration proportionale Stufenhöhen gemessen, die zudem durch keinerlei Maxima gestört sind. Umfangreiches Versuchsmaterial über ungeeignete Gemische und Leitsalze ist angegeben. K. Cruse

Eisen. Nach Untersuchungen von L. Sommer und Z. Kolařík[2] eignet sich *Kojisäure* als Indicator bei der komplexometrischen Eisenbestimmung. Mit Fe^{3+} gibt Kojisäure in schwach saurer Lösung (p_H 1,5—3) eine rot- oder orangegefärbte Lösung (Fe^{III}-Komplex der Kojisäure), die bei Zugabe eines Überschusses Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) gelb wird (Fe^{III}-Komplexonat). Der Farbumschlag kann durch Zugabe von Methylenblau deutlicher gemacht werden; es erfolgt dann ein Umschlag von Violett nach Hellgrün. Bei $p_H < 1{,}5$ wird der Farbübergang unschärfer, doch ist die Titration bei Verwendung von Vergleichslösung noch bei p_H 1,0 durchführbar. Bei Temperaturen über 40°C stellt sich das Komplexgleichgewicht hinreichend rasch ein, Temperaturerhöhung bis 100°C stört nicht. Die Verff. titrieren meist bei etwa 60°C. In Anwesenheit von Al^{3+} darf die Temperatur 50°C nicht überschreiten; Co-haltige Lösungen titriert man bei 95°C. Cu^{2+} und Ni^{2+} werden teilweise, Th wird ganz mittitriert. Einen Mehrverbrauch an Maßlösung verursachen auch Hg^{2+} und Bi^{3+}. Die Anionen PO_4^{3-}, F^-, Oxalat, Tartrat stören. Große Sulfatkonzentrationen erniedrigen die Resultate um etwa 1%. Cr^{3+}, Ti^{4+}, Ce^{3+}, Co^{2+}, Al^{3+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} beeinflussen die Titration nicht. Die Analysenfehler betragen etwa $\pm$ 1%. — *Ausführung.* Man neutralisiert die überschüssige Säure der zu titrierenden 10—30 ml Eisenlösung (mit 12—20 mg Fe) mit Ammoniak

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1285—1288 (1956). Nation Lab., Oak Ridge, Tenn.
[2] Chem. Listy **50**, 1323—1325 (1956) [Tschechisch]. Univ. Brünn (ČSR).

oder Natriumcarbonat, versetzt mit dem halben Volumen Pufferlösung p_H 2,0 (94,5 g Monochloressigsäure + 34 g Natriumacetat im Liter), fügt 1 ml 0,5%iger Kojisäurelösung auf je 20 ml Analysenlösung und 5–7 Tr. 0,02%iger Methylenblaulösung zu, erwärmt auf 60° C und titriert mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zur Grünfärbung. Die Menge Methylenblaulösung, die notwendig ist, um einen möglichst scharfen Farbumschlag zu erzielen, hängt etwas vom Eisengehalt der Lösung ab. Man bestimmt die optimale Menge am besten in einem Vorversuch.

A. Kurtenacker

M. Ishibashi, T. Shigematsu, Y. Yamamoto, M. Tabushi und T. Kitagawa[1] benutzen die Absorption des Eisensulfatokomplexes bei 300 mμ zur Bestimmung des Eisens in Gegenwart von Molybdän und Vanadium. Man löst die Probe in Perchlorsäure und gibt eine definierte Menge Natriumsulfat hinzu. Das Beersche Gesetz ist von 0 bis 20 ppm Eisen erfüllt. Von 1 bis 15 ppm Eisen stören 50 ppm Molybdän bzw. 30 ppm Vanadin nicht. Bei höherer Konzentration dieser Elemente muß die Absorption berücksichtigt werden. Bei längeren Wellen ist diese Störung unerheblich. Die Arbeit enthält die Absorptionsspektren des Eisensulfatokomplexes unter verschiedenen Bedingungen, Eichkurven und die rechnerische Auswertung der Störungen durch Molybdän und Vanadin.

In den *Absorptionspektren wäßriger Eisen(III)-perchloratlösungen* mit Eisengehalten von 10—50 ppm und p_H-Werten unterhalb 3,5 treten nach Untersuchungen von M. Ishibashi, T. Shigematsu, Y. Yamamoto, M. Tabushi und T. Kitagawa[2] zwei isosbestische Punkte bei 223 und 271 mμ auf, von denen der längerwellige mit Vorteil zur differentialspektralphotometrischen Eisenbestimmung in Eisenlegierungen benutzt werden kann. Bei p_H-Werten zwischen 2,90 und 3,59 tritt ein Maximum bei 295 mμ auf, welches der Absorption des $[Fe(OH)]^{2+}$-Ions zugeordnet wird. In stärker sauren Lösungen ($p_H < 2{,}0$) ist das Absorptionsmaximum der Eisen(III)-aquoionen bei 238 mμ zu beobachten. Im isosbestischen Punkt bei 271 mμ ist die Acidität ohne Einfluß auf die gemessenen Extinktionen, oberhalb p_H 3,5 beginnt allerdings die kolloidale Abscheidung von Eisenhydroxyd. Auch die Temperatur übt zwischen 10° und 32° C keine merkliche Wirkung aus. Das Beersche Gesetz ist bei 271 mμ für Eisengehalte von 0,2—20 ppm, bei differentialphotometrischer Messung gegen einen Vergleichsstandard mit 50 ppm Eisen für Gehalte von 50—70 ppm Fe erfüllt. Im letztgenannten Falle mißt man bei 270 mμ, da der isosbestische Punkt sich bei höheren Eisengehalten nach kürzeren Wellen verschiebt. Ni, Co, Zn, Mn^{II}, Al und Na stören auch bei größeren Gehalten (100 ppm) nicht; Cu^{II} und Ti^{IV} dürfen wegen ihrer starken Eigenabsorption höchstens in Mengen von 10 ppm anwesend sein. Auch Phosphat, Sulfat, Nitrat und Chlorid stören merklich; die beiden letzten werden aber beim Abrauchen der Proben entfernt. — *Arbeitsvorschrift.* Man löst 150—200 mg Eisenlegierung in 4 n Perchlorsäure, dampf nach Zugabe einiger Tropfen von 30%igem Wasserstoffperoxyd zur Trockne, wiederholt das Abrauchen öfter und nimmt schließlich den Rückstand mit Wasser auf. Von der auf genau 500 ml verdünnten Lösung entnimmt man einen aliquoten Teil von 20 ml, verdünnt auf genau 100 ml und mißt die Extinktion bei 270 mμ gegen einen Vergleichsstandard, der genau 50 ppm Eisen enthält. Die Konzentrationswerte entnimmt man einer Eichkurve, die in analoger Weise mit Lösungen von Elektrolyteisen aufgestellt wird. Für das Meßverfahren haben die Verff. Fehler von 0,2–0,3% angegeben. Die optischen Messungen wurden mit einem Beckman-Spektralphotometer, Modell DU, und 1 cm-Quarzküvetten vorgenommen. H. Specker

[1] Jap. Analyst **5**, 279—282 (1956) [Japanisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Faculty of Sci., Univ. Kyoto, und Faculty of Engng., Naniwa Univ. (Japan).

[2] Bull. chem. Soc. Japan **29**, 57—60 (1956). Fac. Sci., Univ. Kyoto (Japan).

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Literatur. W. Hückel, *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie.* 1. Band. Achte, stark umgearbeitete Auflage. XVI, 851 Seiten mit 34 Abbildungen im Text. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1956. Preis geb. 24,— DM.

In seiner 8. Auflage hat der 1. Band des bestens bekannten Werkes von W. Hückel[1] eine weitgehende Umarbeitung und Ergänzung erfahren. Die Änderungen sind, worauf der Verf. besonders hinweist, nicht durch einen Wandel in den theoretischen Anschauungen, sondern hauptsächlich durch subtilere experimentelle Arbeit bedingt. Die Kapitel über die Stereochemie und die sterischen Umlagerungen sind vollständig neu bearbeitet. Die Literatur ist in der neuen Auflage bis zum Ende des Jahres 1954 berücksichtigt, einzelne Hinweise stammen auch aus dem Jahre 1955.

H. Staudinger, *Anleitung zur organischen qualitativen Analyse.* Sechste Auflage unter Mitarbeit von W. Kern. XII, 168 Seiten. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1955. Preis brosch. 12,60 DM.

Das Erscheinen der neuen Auflage zeigt, daß sich das viel benutzte Laboratoriumsbuch im praktischen Unterricht der organischen Chemie immer wieder bewährt. Gegenüber der 5. Aufl.[2] sind an zahlreichen Stellen Verbesserungen angebracht worden; der Abschnitt über die chromatographischen Methoden ist neu geschrieben. H. Kurtenacker

Zur Bestimmung des Verzweigungsgrades von Paraffinkohlenwasserstoffen mit 12 bis 16 C-Atomen entwickeln Ju. P. Jegorov und A. A. Petrov[3] ein *ultrarotspektrometrisches Verfahren.* Die Verff. messen in CCl_4-Lösung (2%ig) die Absorptionsbanden bei 3,50, 3,48, 3,44, 3,42 und 3,38 μ in Alkanen C_{12}, C_{14} und C_{16} Die Schwingung 3,48 μ wird als kennzeichnend für die Gruppe CH angenommen. Für die Anzahl der CH_2-Gruppen werden die Verhältniszahlen der Absorptionsintensitäten 3,42/3,38 μ und 3,51/3,38 μ gemessen, unter der Annahme, daß mit dem Verzweigungsgrade die Intensitäten der Banden 3,42 und 3,51 abnehmen, jene der Bande 3,38 zunehmen werden. Es zeigt sich, daß die Linien, die Punkte gleicher Verzweigungsgrade verbinden, eine Parallelverschiebung erfahren, und zwar bei steigender Anzahl der CH_3-Gruppen in Richtung kleinerer Werte. — Es wurden 28 Alkane verschiedenen Baus synthetisiert und an deren Gemischen die Befunde der Messungen geprüft. Dabei ergab sich, daß die Berechnungen der Zusammensetzung aus dem ersten Verhältnis ($I_{3,42}/I_{3,38}$) bessere Übereinstimmung mit der bekannten (theoret.) Zusammensetzung aufwiesen, als die Ermittlung aus dem zweiten Verhältnis ($I_{3,51}/I_{3,38}$); der Fehler betrug 3—7, also bis 10%.

A. v. Wilpert

Über die Anwendung der Jodoformreaktion bei der Analyse einiger Vinylverbindungen berichten M. T. Šostakovskij, F. P. Sidelkovskaja und M. G. Zelenskaja[4]. Viele Vinylverbindungen (Ester, Lactame) geben die Jodoform-

[1] Besprechungen früherer Auflagen des Werkes vgl. diese Z. **85**, 465 (1931); **122**, 139 (1941); **126**, 279 (1943); **143**, 313 (1954).

[2] Besprechung der 5. Aufl. vgl. diese Z. **129**, 450 (1949).

[3] Ž. anal. Chim. **11**, 483—488 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. org. Chem., Akad. Wiss. UdSSR, Moskau.

[4] Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Chim. **1956**, 615—621 [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR; Zelinskij-Inst. organ. Chemie.

reaktion, die daher zum Nachweis und zur Bestimmung solcher Verbindungen angewandt werden kann. Vinyllactame (Vinylcaprolactam, Vinylpyrrolidon) hydrolysieren praktisch nicht in Gegenwart von Alkali. Es wird ein Formelschema für die Jodoformbildung bei der Einwirkung von Alkali und Jod auf die betreffenden Vinylverbindungen entwickelt. — *Qualitativer Nachweis der Vinylverbindungen.* Man schüttelt 2 ml n KOH-Lösung mit 1 Tropfen der Prüflösung und 2 ml 0,1 n Jodlösung. Das gebildete Jodoform ist an der auftretenden Trübung und am Geruch zu erkennen. Ein großer Jodüberschuß stört. — *Quantitative Bestimmung von Vinylderivaten (Vinylcaprolactam, Vinylpyrrolidon und Vinylpiperidon).* Man löst 1,0 g der Verbindung in 1 l Wasser, tropft 10—50 ml dieser Lösung aus einer Bürette zu einer Lösung von 25 ml n Kalilauge und fügt 25 ml 0,1 n J-Lösung hinzu. Nach 25 min Stehen bei 23—25° C säuert man mit n Salzsäure an und titriert den Jodüberschuß mit Thiosulfatlösung zurück. Der Jodverbrauch der reinen Vinylderivate wird auf die gleiche Art gesondert bestimmt und der Rechnung zugrunde gelegt. (Je Mol Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam und Vinylpiperidon werden im Mittel etwa 4,56, 4,62 bzw. 4,65 Atome Jod verbraucht.) A. v. Wilpert

Zur Nebeneinanderbestimmung von Äthyl- und Butylalkohol in Gemischen mit Toluol und Wasser geben A. P. Kreškov, S. V. Sjavcillo, V. T. Šemjatenkova und A. M. Nešumova[1] folgendes Verfahren an: *Bestimmung des Äthylalkohols.* 8—10 g des zu prüfenden Gemisches werden mit je 25 ml Essigsäureanhydrid und Pyridin versetzt und 2 Std auf schwach siedendem Wasserbad mit Rückflußkühlung erhitzt. Darauf destilliert man das gebildete Äthylacetat bei nicht über 80° C mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen/sec ab und wiederholt die Operation nach Abkühlung auf 40—50° C. Das Destillat wird mit n Natronlauge neutralisiert (Methylrot), darauf wird das Äthylacetat mit 100—150 ml n NaOH-Lösung verseift und der Überschuß an NaOH mit n Säure gegen Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert. — *Bestimmung der gesamten alkoholischen Hydroxylgruppen.* Zwei weitere Einwaagen (0,5—0,8 g) werden mit genau abgemessenen Mengen Essigsäureanhydrid und Pyridin (je 5 ml) acetyliert, außerdem wird mit den Reagentien eine Blindprobe durchgeführt. Nach dem Acetylieren wird der Säureüberschuß mit Alkalilauge titriert. Der Säureverbrauch entspricht der Summe Äthyl- und Butylalkohol. Zieht man den auf Äthanol entfallenden Anteil ab, so ergibt sich der Butanolgehalt. Nach den mitgeteilten Beleganalysen von synthetischen Gemischen betragen die relativen Bestimmungsfehler bis zu etwa 20%. A. v. Wilpert

Zur Analyse von Mischungen von optisch aktivem Amylalkohol (2-Methyl-1-butanol) und dem isomeren optisch inaktiven Isoamylalkohol (2-Methyl-4-butanol) untersuchten R. M. Ikeda, R. E. Kepner und A. D. Webb[2] Dichten, Brechungsindices und optische Drehung definierter Gemische der reinen Alkohole. Weder zwischen Brechungsindex und Zusammensetzung, noch zwischen Dichte und Zusammensetzung bestehen streng lineare Funktionen. Die Abweichungen sind besonders groß für Mischungen, die mehr als 70% optisch aktiven Amylalkohol enthalten. Eine nahezu lineare Beziehung besteht hingegen zwischen optischem Drehvermögen und dem Gehalt an aktivem Amylalkohol. Man verwendet zur Eichung den beobachteten Drehwinkel (α) und nicht die spezifische Drehung, die eine weitere lineare Funktion (Dichte) voraussetzt. Der Drehwinkel des reinen aktiven Amylalkohols wurde bestimmt zu: α_D^{25} (2 dm-Rohr) = —9,49 ± 0,01°; $n_D^{25} = 1{,}4088$, $\alpha^{25} = 0{,}8079$. K. Gassner

[1] Zavodskaja Laborat. **22**, 660—661 (1956).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1335—1336 (1956). Univ. Davis, Calif. (USA).

Zur Trennung von Alkyl- und Acyl-Hydrazinen verwendet R. L. HINMAN[1] die *Papierchromatographie* nach der aufsteigenden oder nach der Rundfilter-Methode. Der Verf. hat als Lösungsmittel zur Trennung der Alkyl-Hydrazine die obere Schicht eines Gemisches aus n-Butylalkohol, Essigsäure und Wasser im Volumenverhältnis 4 : 1 : 5 benutzt, zur Trennung der Acyl-Hydrazine die obere Schicht eines Gemisches aus Isoamylalkohol, Essigsäure und Wasser im Volumenverhältnis 10 : 1,5 : 10. Zur Sichtbarmachung der Flecken erwies sich das „Ehrlichsche Reagens", eine äthanolische Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehydhydrochlorid, als günstiger als ammoniakalische Silbernitratlösung oder Ninhydrin. In der Originalarbeit sind die R_f-Werte von 16 Hydrazinderivaten angegeben, die nach dem aufsteigenden und dem Rundfilterverfahren mit den 2 Lösungsmittelgemischen erhalten wurden. K. BRODERSEN

Die Bestimmung primärer und sekundärer Nitroparaffine durch Chlorierung beschreiben L. R. JONES und J. A. RIDDICK[2]. Die Chlorierung erfolgt an dem die Nitrogruppe enthaltenden Kohlenstoff nach: $R \cdot CH_2NO_2 + 2NaClO \rightarrow R \cdot CCl_2NO_2 + 2NaOH$ mit einer gemessenen Menge *alkalischer* Hypochloritlösung, deren Überschuß nach erfolgter Reaktion jodometrisch bestimmt wird. Tertiäre Nitroverbindungen reagieren nicht, chlorierende oder chlorierbare Substanzen stören. — *Ausführung.* Zur Bestimmung löst man von höheren Nitroparaffinen 1,2—1,4 g, von Nitromethan 0,6—0,7 g in genau 250 ml Wasser. 10 m dieser Lösung werden in einem Titrationskolben mit eingeschliffenem Glasstopfen zu 25 ml Hypochloritlösung gegeben. Primäre Nitroparaffine werden mit Hypochloritlösung A (10 g NaOH + 145 ml 5,25%ige Hypochloritlösung/1000 ml), sekundäre mit Lösung B (80 g NaOH + 145 ml 5,25%ige Hypochloritlösung/1000 ml) umgesetzt. Man läßt 15 min unter Kühlen mit Eiswasser stehen, fügt 15 ml Eisessig und 15 ml 20%ige Kaliumjodidlösung zu und titriert nach 10 min mit 0,1 n Thiosulfatlösung. In gleicher Weise wird ein Leerwert durchgeführt. Die Methode eignet sich vor allem zur Reinheitsprüfung einzelner Nitroparaffine. Der Fehler beträgt $\pm$ 0,1%. Die Ergebnisse lassen sich auf $\pm$ 0,05% reproduzieren. Mischungen primärer und sekundärer Nitroparaffine sind auf Grund der verschiedenen Äquivalentgewichte nicht bestimmbar. K. GASSNER

Die Bestimmung von Nitromethan in Gegenwart anderer Nitroparaffine wird von L. R. JONES und J. A. RIDDICK[3] colorimetrisch durchgeführt. Nitromethan reagiert mit Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat in alkalischer Lösung unter Bildung einer violetten Farbverbindung[4], die mit Isoamylalkohol extrahiert werden kann und bei 585 mμ ihr Absorptionsmaximum hat. Im Bereich von 5—30 μg Nitromethan folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. Die Genauigkeit dieser Methode ist mit $\pm$ 2% angegeben. — *Arbeitsweise.* Zum Aufstellen der Eichkurve wird eine Stammlösung angesetzt, die 1 mg Nitromethan/ml enthält. Geeignete Volumen (0,50, 1,00, 2,00, 3,00 ml) dieser Lösung werden in 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Man versetzt jeweils 1 ml der so erhaltenen verdünnten Stammlösungen in einem Reagensglas mit 10,0 ml Phosphatpuffer (eine 20 $\pm$ 0,5%ige Lösung von K_2HPO_4, die mit einer gesättigten K_3PO_4-Lösung auf p_H 9,50 eingestellt wird) und 1,0 ml einer frisch bereiteten, 0,10%igen wäßrigen

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 125—128 (1956). Univ. Iowa City, Iowa (USA).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1137—1138 (1956). Commerc. Solvents Corp., Terre Haute, Ind. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1493—1495 (1956). Commercial Solvents Corp., Terre Haute, Ind. (USA).

[4] TURBA, F., R. HAUL und G. UHLEN: Angew. Chem. **61**, 74 (1949).

Na-1,2-Naphthochinon-4-sulfonatlösung, läßt das Reaktionsgemisch 15 min bei Raumtemperatur stehen, gibt anschließend 5,0 ml frisch destillierten und mit Phosphatpuffer gesättigten Isoamylalkohol (3-Methyl-1-butanol) zu, mischt gut durch, trennt die Phasen durch Zentrifugieren und mißt die Extinktion des Alkoholextraktes bei 585 mμ unter Verwendung von 1 cm-Küvetten. Eine Blindlösung, die in der beschriebenen Weise behandelt worden ist, dient als Vergleich. Die Bestimmung von Nitromethan in Proben, die als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Nitromethanderivaten dienen (CH_3NO_2-Gehalt über 95%), wird nach Neutralisation der Probe nach dem beschriebenen Verfahren durchgeführt. Nitromethandampf enthaltende Luftproben leitet man mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,2 l/min durch drei hintereinandergeschaltete, mit je 20 ml Phosphatpuffer beschickte Absorptionsgefäße[1]. Die vereinigten Pufferlösungen füllt man in einem Meßkolben mit Wasser zur Marke auf und führt die Analyse mit einem aliquoten Teil der so erhaltenen Lösung in der beschriebenen Weise fort. — *Zur Bestimmung kleiner Mengen Nitromethan in Gemischen anderer primärer Nitroparaffine* muß das Nitromethan durch azeotrope Destillation abgetrennt werden. (Nitromethan siedet mit Methanol als azeotropes Gemisch bei 64,55° C.) Man versetzt 1—2 g der Probe in einem 500 ml-Rundkolben mit 200 ml trockenem Methylalkohol und führt die Destillation mit Hilfe einer Fraktionierkolonne über eine Gesamtrückflußdauer von 1 Std aus. 50 ml des Destillats, das man bei einem Rückflußverhältnis von 30 : 1 erhalten hat, werden in einem 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Ein aliquoter Teil davon wird wie oben angegeben analysiert. Auf diese Weise läßt sich noch 1 Teil Nitromethan in 10000 Teilen anderer Nitroparaffine erfassen. K. Machner

Die Bestimmung von Methylenchlorid in wäßrigen Lösungen läßt sich nach B. M. Templeman und J. Juneau[2] so durchführen, daß man die Probe mit Lauge in einer verschlossenen Bombe verseift, um Verluste durch Flüchtigkeit der Probe zu vermeiden; das gebildete Chlorid wird titriert. Es stören Substanzen, die Chlorid enthalten oder durch Lauge in solches überführbar sind. Der mittlere Analysenfehler bei Parallelbestimmungen beträgt 0,01%. — *Arbeitsweise.* In eine Parr-Bombe von 22 ml Inhalt werden 10 ml der zu untersuchenden Probe (Gehalt bis zu 175 mg Methylenchlorid) sowie 10 ml 1n Lauge einpipettiert und nach Verschrauben der Bombe 5 min auf etwa 100° C erhitzt. Nach beendetem Aufschluß neutralisiert man gegen Methylrot mit 1n Schwefelsäure und titriert nach Zusatz einiger Tropfen einer 5%igen Kaliumchromatlösung als Indicator mit 0,1n Silbernitratlösung. G. Kainz

Über die Mikrobestimmung von Fettperoxyden durch Thiofluorescein berichten P. Dubouloz, J. Fondarai, J. Laurent und R. Marville[3]. Eine früher veröffentlichte Methode[4] wurde verbessert und mit der Methode von A. E. King, H. L. Roschen und W. H. Irwin[5] verglichen. — *Reagentien:* 1. Thiofluoresceinlösung. Man löst einige mg in redest. Äthylacetat, kocht einige Minuten, wodurch die Lösung für mehrere Tage stabil wird und verdünnt 0,1 ml mit 10 ml $CHCl_3$

[1] Jones, L. R., and J. A. Riddick: Analyt. Chemistry **26**, 1035 (1954); vgl. diese Z. **146**, 58 (1955).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1324—1325 (1956). Canadian Celanese, Ltd., Drummondville, P. Q. (Canada).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 84—86 (1956). Faculté de Médecine et de Pharm., Marseille (Frankreich).

[4] Dubouloz, P., M. F. Monge-Hedde und J. Fondarai: Bull. Soc. chim. France **14**, 900 (1947).

[5] Oil and Soap **10**, 105 (1953).

(Endkonzentration etwa $1^0/_{00}$). 2. Lösung aus 94,5 g krist. Na_2CO_3, 0,33 g KCN (oder Komplexon III) und 1000 ml H_2O. 3. Gesättigte KJ-Lösung (frei von Jodaten, durch Waschen mit $CHCl_3$ von J befreit), mit 1 Tropfen verd. NH_4OH-Lösung (1 : 10) versetzt. — *Ausführung.* Die Reaktion erfolgt in dünnen Zentrifugengläsern (Durchmesser 2 cm, Länge 10 cm), die an Rückflußkühlern angeschlossen werden. Durch ein Glasrohr wird CO_2, gesättigt mit $CHCl_3$-Dampf, nach Passieren einer Waschflasche eingeleitet. Zur Ermittlung des Leerwertes gibt man 2 ml 10%iger Benzoesäurelösung in Chloroform, 1 ml Methanol und 0,1 ml der Thiofluoresceinlösung in das Zentrifugenglas, leitet CO_2 ein, fügt nach 1 min 0,1 ml KJ-Lösung zu und taucht den Boden des Glases während 5 min in ein Wasserbad von 70° C. Dann kühlt man durch Eintauchen in kaltes Wasser, gibt zum Reaktionsgemisch 10 ml Natriumcarbonatlösung, schüttelt kräftig und zentrifugiert. Die Farbintensität der wäßrigen Schicht wird sofort in 1 cm-Küvette bei 590 mμ gemessen (die alkalische Thiofluoresceinlösung ist lichtempfindlich). Zur Feststellung der Fettperoxydwerte gibt man in die Gläser außerdem die zu untersuchenden Fette. Der Peroxydwert ist P = (L—E)/5 m, worin L und E die gemessenen Extinktionen (Leerwert und Probe) und m die Fetteinwaage bedeuten. Beim Vergleich mit der Methode von King u. Mitarb. unter Verwendung von Ölsäure und Linolsäure als Prüfsubstanzen differierten die gefundenen Analysenwerte niemals um mehr als ± 3%. Der relative Analysenfehler bei der neuen Methode beträgt ± 1,5%.

H. Kathen

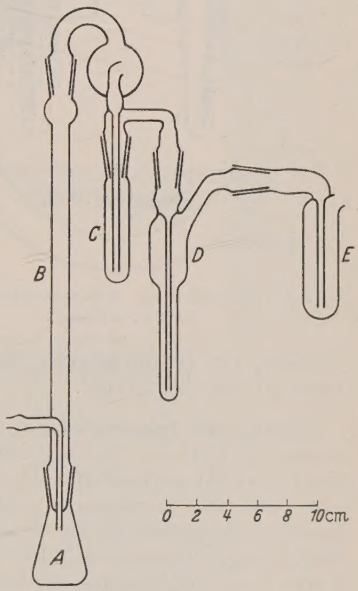


Abb. 1. Methoxylbestimmungsapparatur nach Bethge und Carlson. *A* Reaktionskolben, *B* Kühler, *C* Vorlage für Waschflüssigkeit, *D* Vorlage mit Bromeisessig zur Absorption von Methyljodid, *E* Vorlage mit Lauge zur Absorption von Bromdämpfen

Bestimmung von Methoxyl (Alkoxyl). P. O. Bethge und O. T. Carlson[1] haben die von G. Gran[2] zur *Halbmikrobestimmung von Methoxyl* angegebene Apparatur vereinfacht (vgl. Abb. 1). Außerdem berichten die Verff. auf Grund eigener Versuche und nach Literaturangaben ausführlich über die Ursachen für gelegentliche Verluste von Alkyljodid. Wie bekannt, ist hierfür hauptsächlich die Reaktion zwischen Alkyljodid und der Waschflüssigkeit, die Jodwasserstoff und Jod zurückhalten soll, verantwortlich zu machen. Bei der Analyse S-freier Substanzen können dest. Wasser, verd. Salzsäure sowie Lösungen von Natriumhydrogencarbonat, Cadmiumsulfat oder Natriumantimonyltartrat als Waschflüssigkeit gleich gut verwendet werden. Bei der Analyse S-haltiger Substanzen tritt, falls die Waschflüssigkeit einen höheren p_H-Wert aufweist, zwischen Alkyljodid und gleichzeitig entstehendem Schwefelwasserstoff eine Reaktion ein. In solchen Fällen sind daher $NaHCO_3$ und Natriumantimonyltartrat zu vermeiden. Am besten bewährt sich 5%ige wäßrige Cadmiumacetatlösung. — Die verschiedenen, in der Literatur

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 279—283 (1956). Swedish Forest Products Res. Lab., Stockholm (Schweden).

[2] Svensk Papperstidn. **55**, 255 (1952).

vorgeschlagenen Lösungsmittel für die Probe geben durchwegs befriedigende Resultate, doch wird die von W. KIRSTEN[1] empfohlene einphasige Mischung den mehrphasigen Gemischen vorgezogen. G. KAINZ

H. G. ARLT jr. und K. SARKANEN[2] haben zur *Alkoxylbestimmung nach* VIEBÖCK *und* SCHWAPPACH die in Abb. 2 wiedergegebene Apparatur konstruiert, die bequemes und schnelles Arbeiten ermöglicht. Ein Dampfbad (1 l Rundkolben mit 5 Aufsätzen), das mit einem Xylolgemisch vom Siedepunkt 137—140° C beschickt wird, sorgt für ein gleichmäßiges Erhitzen der Alkoxylkolben. Es lassen sich gleichzeitig 4 Bestimmungen durchführen. Als Druckregulator für den CO_2-Strom dient ein einfaches, mit Quecksilber beschicktes Waschfläschchen. Als Absorptionsgefäße dienen bereits früher von G. GRAN[3] beschriebene Typen. K. MACHNER

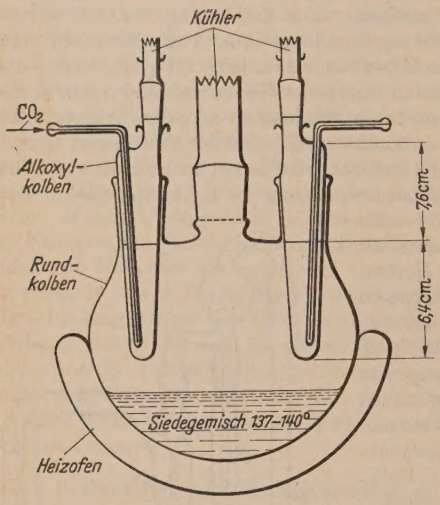


Abb. 2. Apparatur zur Alkoxylbestimmung nach ARLT jr. u. Mitarb.

Mikromengen von Thiocholinestern lassen sich, wie E. HEILBRONN[4] feststellt, analog wie Cholinester nach der Methode von S. HESTRIN[5] bestimmen. In beiden Fällen setzt man den zu bestimmenden Ester bei p_H 8 mit Hydroxylamin zur Hydroxamsäure um und colorimetriert diese nach Zusatz von Eisen(III)-salz bei 510 mμ. G. KAINZ

Substituierte Trinitrophenole sind nach C. E. MOORE, M. M. LALLY, R. L. ANDERSON, J. L. BRADY und J. J. MCLAFFERTY[6] dann analytisch besonders selektiv, wenn sie starke sterische Hinderungen besitzen. So fällen Methylpropylpikrinsäure und Methyläthylpikrinsäure in 0,1 n Lösung Ba quantitativ, aber Sr gar nicht. Dimethylpikrinsäure gibt mit Sr und Ba, aber nicht mit Ca einen Niederschlag und Methylpropylpikrinsäure fällt Pb, Ag und Ce, aber nicht La. — Die Reagentien werden als 1—3%ige Lösungen der Natriumsalze verwendet. Zu ihrer Darstellung wird die alkoholische Lösung der käuflichen Säure mit 10%iger Natronlauge alkalisch gemacht und mit gesättigter NaCl-Lösung ausgesalzen. Das bei Eis-Kochsalzkühlung ausgefallene gelbe Natriumsalz wird nach der Filtration noch einmal aus Wasser umkristallisiert. — In den Lösungen wird ein p_H-Wert von 5—6 eingestellt. G. DENK

---

[1] Mikrochim. Acta **1955**, 786; vgl. diese Z. **152**, 302 (1956).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1502 (1956). State Univ., Syracuse, N. Y. (USA).

[3] Svensk. Papperstidn. **57**, 702 (1954).

[4] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **10**, 337—338 (1956). Res. Inst. Nation. Defense, Sundbyberg (Schweden).

[5] J. biol. Chemistry **180**, 249 (1949).

[6] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 1—3 (1956). Loyola Univ., Chicago, Ill.